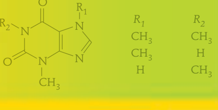
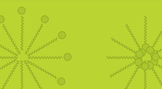



La química en los alimentos








Deanna Marcano





RIF: J-00110574-3

Carbohidratos

Lípidos

Proteínas

Color

Sabor

Edulcorantes

Estado coloidal

Otros constituyentes

Sustancias tóxicas

Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales de Venezuela

Fundación Empresas Polar



La química en los alimentos

Deanna Marcano



Av. Universidad, Bolsa a San Francisco
Palacio de Las Academias
Caracas 1010-A, Distrito Capital
Apartado Postal 1421 - Caracas 1010-A
Teléfonos: (212) 482.29.54, 482.75.13
Telefax: (212) 484.66.11
e-mail: info@acfiman.org.ve
www.acfiman.org.ve



Segunda Avenida. Los Cortijos de Lourdes
Edificio Fundación Empresas Polar. Primer piso
Caracas 1071, Venezuela
Apartado Postal 70943. Los Ruices
Teléfonos: (0212) 202.75.49, 202.75.61
Fax: (0212) 202.75.22
www.fundacionempresaspolar.org

HECHO EL DEPÓSITO DE LEY
Depósito Legal If 65920106413474

ISBN 978-980-6195-15-8

Coordinación general: Claudio Bifano, Renato Valdivieso

Coordinación de la edición: Gisela Goyo

Autora: Deanna Marcano

Corrección de textos: Luisa Coronil

Diseño gráfico: Rogelio *Paco* Chovet

Fotolito e impresión: Litografía ImagenColor S.A.

Fecha de impresión: marzo 2011

Número de ejemplares: 1.000

Contenido

Para Fundación Empresas Polar, la divulgación del conocimiento científico ha sido siempre tema de relevancia, por considerarlo esencial para las sociedades modernas. En esta oportunidad, tenemos el gusto de presentar *La química en los alimentos*, publicación cuya lectura satisface la curiosidad de quienes quieren saber un poco más acerca de la relación de esta ciencia con diferentes aspectos de la vida diaria, como es el caso de la gastronomía.

Los alimentos, por ser fuente de sustento indispensable para la vida, han sido tratados siempre con particular atención. Desde tiempos remotos, el hombre ha buscado las mejores vías para conservarlos, hacerlos aptos para el consumo humano y los ha manipulado con la finalidad de optimizar su sabor, color, olor y textura. Primero, a través de prácticas traspasadas de generación en generación, y más tarde, mediante la ciencia, que ha hecho aportes fundamentales para conocer su composición natural, aumentar su rendimiento, potenciar los sabores y, más recientemente, para estudiar los efectos que pueden tener sobre la salud las sustancias que se les añaden en los procesos de industrialización.

El empeño de Fundación Empresas Polar, en esta alianza con la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, es continuar trabajando para el mejoramiento general de las condiciones sociales del país, con aportes de la mayor calidad posible, como esta investigación que publicamos. Su autora es reconocida por valiosas contribuciones en el área de la química y por su larga experiencia como profesora universitaria. Por eso, estamos seguros de que la lectura de esta obra, escrita en un lenguaje ameno y sencillo, logrará cautivar y sorprender a cuantos la tomen en sus manos.

Leonor Giménez de Mendoza

Fundación Empresas Polar

Presentación

Nos causa gran complacencia presentar este libro como contribución al conocimiento público sobre una materia de importancia fundamental para la existencia humana, como lo es la mejor comprensión de los componentes de los que están hechos los alimentos que consumimos todos los días.

Desde que hace miles de años los seres humanos empezamos a desplegar habilidades para utilizar herramientas, hemos venido introduciendo técnicas para satisfacer la demanda de alimentos. No en vano se considera a la agricultura como el primer desarrollo tecnológico que dio origen a las distintas civilizaciones, produciendo cambios que transformaron radicalmente nuestra forma de vivir y que nos siguen acompañando hasta el momento actual. Como piezas fundamentales en la procura de una mejor calidad de vida, los alimentos son poderoso estímulo para la imaginación. Dentro de la diversidad cultural de la aldea global en la que convivimos, tal vez sea a través de la comida como mejor se revelan las particularidades de los diferentes grupos humanos. En Sibaris, ciudad griega situada al sur de la península itálica, hace dos mil quinientos años, se conducían concursos culinarios y a los autores de los platos victoriosos se les otorgaban derechos exclusivos para su preparación por el lapso de un año. Este es posiblemente el registro más antiguo, en la historia de la humanidad, de un incentivo a la innovación y de un mecanismo de protección de la propiedad intelectual, poniendo de manifiesto que la preparación de los alimentos, más que una necesidad biológica, es un acto cultural. Comprendiendo lo que comemos y bebemos, nutrimos mejor a nuestro cuerpo y hacemos más rica nuestra existencia.

En esta obra, la doctora Deanna Marcano, autora de numerosos trabajos de investigación en el área de los productos naturales e importantes tratados sobre la Química Orgánica, nos ofrece una lúcida presentación de la diversidad de clases de compuestos químicos que conforman los alimentos y la manera como interactúan entre sí y con nuestro organismo. No sólo los compuestos que ocurren en forma natural, sino también los que son añadidos durante su procesamiento para ayudar a preservar o mejorar su valor nutritivo, sabor o aspecto.

Para la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales resulta especialmente significativo presentar esta obra dentro de la serie que venimos produciendo conjuntamente con la Fundación Empresas Polar, comprometida con iniciativas innovadoras y sustentables, enfocadas en la educación, el desarrollo comunitario y la salud, que potencian el talento y el conocimiento, fortalecen el tejido social y contribuyen a mejorar la calidad de vida de los venezolanos.

Benjamín Scharifker

Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas
y Naturales de Venezuela

Prefacio

Es frecuente escuchar que los "químicos añadidos a los alimentos son tóxicos". Sin tratar de defender a la química, no hay que olvidar que todo lo que nos rodea, y nosotros mismos, somos producto de reacciones químicas, por tanto estamos formados por compuestos químicos, y así son los constituyentes de lo que ingerimos.

Evidentemente, si un menú ofrece "proteínas desnaturalizadas, triglicéridos selectos, almidones modificados, carbohidratos variados, ácidos láctico, málico, propiónico, BHT, colesterol, carboximetilcelulosa, magnesio, carotenoides, isoleucina y triptófano", sería rechazado de plano, aunque se condimente con epítetos como fumé, en lonjas finas, rostizados, crujientes, o al vapor.

Los términos anteriores son identificadores químicos de varios constituyentes de los alimentos. No debemos entonces asustarnos por palabras y expresiones que nos resulten extrañas y por eso, con este libro, se pretende familiarizar al lector con algunos vocablos químicos y su significado asociados a los alimentos.

No se trata de un libro de bioquímica, ni de tecnología de alimentos, mucho menos un libro de cocina, aunque probablemente lo último resulte más atractivo. El propósito del mismo es introducir al lector en el mundo de los alimentos mediante la comprensión de sus moléculas, las funciones y propiedades que ellas presentan, su relación con el ser humano, en un intento de dar a conocer lo que comemos a diario y que consideramos rutinario, la mayoría de las veces ignorando su contenido, dándole sólo valor a la sensación agradable que proporciona un buen bocado.

El primer capítulo ofrece una visión general de los alimentos, sus componentes y su presentación como materiales de consumo que incluyen algunas referencias con relación a la permisología de los aditivos en los alimentos elaborados, de acuerdo a las diferentes legislaciones, además de las características generales de productos especialmente diseñados, cuya función no es sólo la de servir como alimento, sino aportar beneficios adicionales a la salud, o de su disponibilidad en el mercado, como en el caso de los alimentos transgénicos.

Los capítulos II, III y IV constituyen la base química de las moléculas mayoritarias presentes en los alimentos. Probablemente, resulten "pesados" para el lector no familiarizado con la química, sin embargo son fundamentales para coligar lo que ingerimos a la función de sostenimiento

del organismo. Por supuesto, sólo se pretende abarcar algunos de los aspectos estructurales y energéticos fundamentales, asociados a los tres grupos de alimentos: los carbohidratos (azúcares), los lípidos (grasas) y las proteínas, ofreciendo ciertas aclaratorias al pie de la página, indicadas con un asterisco (*). En estos capítulos que podrían parecer “muy académicos”, se incluyen ejemplos cotidianos (panificación, quesos, dureza de la carne, grasas saturadas, margarinas, etc.) que ilustran la necesidad de conocer los detalles químicos de las moléculas que caracterizan estos tres conjuntos de alimentos.

Los capítulos V y VI se asocian al color y al sabor de los alimentos. No solamente se incluyen las moléculas propias de los alimentos sin modificar, relacionadas con estas dos características, sino también aquellos aditivos naturales o artificiales que se emplean tanto a nivel doméstico como industrial para ofrecer un producto más apetitoso. Considerando que tanto el color como el sabor y olor de un alimento son el resultado de una mezcla a veces muy compleja, de diferentes sustancias, se tata de incorporar en esos dos grupos moléculas análogas, con sus características similares de estabilidad y comportamiento químico. Se contemplan casos de colores o de sabores de alimentos particulares.

Es frecuente, en los regímenes alimentarios actuales, el empleo de sucedáneos, por razones médicas o preferencias en la dieta. De estos sustitutos, los más representativos son los edulcorantes diferentes al azúcar, ya que el hombre desde la Antigüedad, asocia el dulzor de un alimento con la seguridad, y esta asociación que persiste hoy día está acompañada de la gratificación al paladar. Es así como el tema de los edulcorantes es considerado de importancia y discurrido en el capítulo VII, en el cual se enfocan tanto los edulcorantes de origen natural como sintético.

Los alimentos, en especial los elaborados, son estructuras físicamente muy complejas en las cuales la organización coloidal es una de las más representativas. Por ello, el capítulo VIII se dedica a una revisión superficial del estado coloidal de los alimentos y sus propiedades intrínsecas, sin entrar en detalles teóricos. Como el estado coloidal es función de los ingredientes, se inspeccionan las estructuras de algunas sustancias que aportan propiedades reológicas como pectinas, gelatina y otras gomas, su uso y comportamiento dentro de los alimentos. Como ejemplo ilustrativo, se incluye una corta descripción de los helados.

La industria alimentaria emplea otras sustancias para preservar o aumentar la vida útil del producto, así como para mejorar su presentación

y sabor. Se trata de antioxidantes, potenciadores de sabor y otros aditivos que están presentes en los alimentos, especialmente en los elaborados, los cuales son considerados en el capítulo IX.

Por último, pero no menos importante, es necesario conocer cuáles son los posibles riesgos que se presentan con la ingesta de ciertos alimentos. Ello está revisado en el capítulo X, no solamente referido a las moléculas tóxicas que existen naturalmente en un alimento mismo, sino también de aquellas que ocurren como resultado de la descomposición o de la ingesta de alimentos contaminados externamente, por ejemplo en el caso de toxinas producidas por hongos, por dinoflagelados, por metales pesados e hidrocarburos.

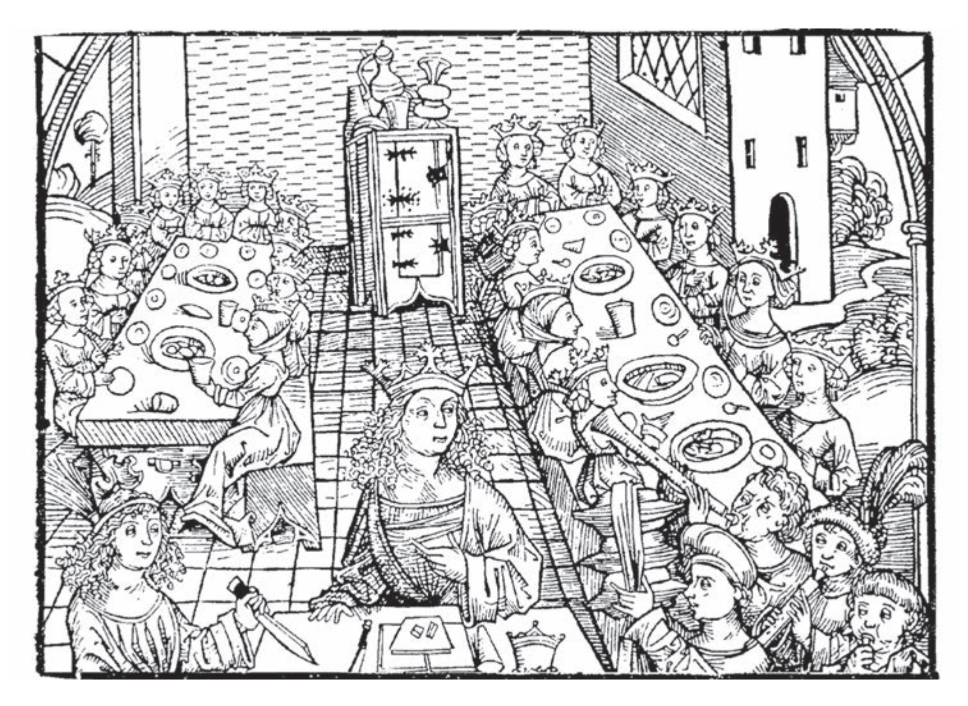
Probablemente, algunos párrafos de los diferentes capítulos resulten alarmantes, otros agreguen algún conocimiento acerca de sensaciones y experiencias vividas a través de la ingesta o del manipuleo de ciertas viandas. De cualquier manera, no se pretende ofrecer informaciones dilatadas ni mucho menos ser exhaustivos acerca de una ciencia por demás compleja, como puede ser la comprensión del material que nos sostiene como seres vivos.

No deseo perder la oportunidad para expresar mi reconocimiento a la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales y a Fundación Empresas Polar, ambas tienen como una de sus metas prioritarias divulgar la ciencia y la tecnología, para promover la formación de ciudadanos preparados y es gracias a estas instituciones que ha sido posible esta obra.

Caracas, 2010

Deanna Marcano

Capítulo I Una visión general



1. Introducción

Uno de los espacios más fascinantes en la historia del hombre es el entenderse a sí mismo y al medio que lo rodea. La química y la tecnología química han ayudado enormemente a este conocimiento y, así, a proveer un estilo de vida apropiado, aunque a veces en detrimento el ambiente. La química ha sentado suficientes bases para explicar los fenómenos que sólo hasta hace poco constituían un misterio. Con un conocimiento básico acerca de átomos y moléculas, podemos alcanzar un entendimiento más o menos apropiado de muchos fenómenos químicos, en esta oportunidad asociado a los alimentos.

2. Las moléculas de los alimentos

La primera pregunta que surge es: ¿de qué están hechas las sustancias con las cuales nos alimentamos? Si nos vamos hasta los elementos, podemos asegurar que todas contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, un gran grupo también tiene nitrógeno y fósforo, y otros además incluyen cloro, bromo, azufre, metales, etc. Pero esta variedad de elementos están también presentes en los seres vivos. De hecho, los alimentos, en

su mayoría, provienen de seres vivos, por tanto su composición elemental representa aquella de su origen: los elementos se asocian formando las sustancias químicas constituyentes de los alimentos. Así, aunque la expresión “sustancia química” provoque en ocasiones cierta inquietud, no debe considerarse *a priori* que se trata de productos nocivos, pues de las sustancias químicas depende la existencia de los seres vivos y su conservación.

Para entender los alimentos como promotores de la conservación de las especies, es necesario recorrer las estructuras químicas de los constituyentes y relacionarlas con sus propiedades y función en el organismo. No se trata de considerar cada sustancia por separado, sino más bien de agruparlas de acuerdo con sus características estructurales y funcionales.

Es conocido que los componentes mayoritarios, “primarios”, de cualquier alimento natural o procesado, caen dentro de tres grupos bien definidos: los azúcares o carbohidratos, típicos de los alimentos vegetales; las proteínas, típicas de los alimentos de origen animal; y las grasas o lípidos, distribuidos en ambos tipos de alimentos. En los dos primeros, se trata de moléculas grandes, es decir de alto peso molecular, que responden a las características de polímeros; mientras que los lípidos, que están básicamente formados por glicéridos, son moléculas que tienen alrededor de cincuenta átomos de carbono, pero no son polímeros.

Dentro de esos grupos, también se incluyen las moléculas que son constitutivas de los polímeros, es decir los monómeros, así como polímeros pequeños: dímeros, trímeros, etc. Por ejemplo, entre los carbohidratos se incluyen el almidón: un polímero, la sacarosa: un dímero, y la glucosa: un monómero. Cada categoría le imprime las características propias al alimento: la yuca y la papa cocidas tienen textura harinosa gracias al almidón, pero no son dulces; en cambio, una naranja es dulce porque tiene sacarosa, fructosa y otros azúcares pequeños cuya característica es el dulzor. Por supuesto que están también presentes otros constituyentes naturales, como es el ácido cítrico, que le da la acidez a la naranja o los carotenoides que le dan color, entre otros.

Estos constituyentes "secundarios” están en bastante menor proporción en relación con los principales y son responsables del color, sabor, ciertas propiedades nutritivas, a veces de la textura y otras características que proveen individualidad al alimento. Generalmente, en los alimentos elaborados se encuentran los tres grupos principales, cada

uno en mayor o menor medida dependiendo del producto (una masa tendrá más almidón –un carbohidrato– y un embutido más proteínas), junto con los constituyentes secundarios naturales, además de los añadidos durante el proceso de elaboración.

Algunos constituyentes secundarios son a veces utilizados como sustitutos de los principales, para ofrecer al público productos con propiedades organolépticas aceptables, pero sin el riesgo (o la voluntad) de consumir ciertas clases de sustancias, por razones de dietas, no necesariamente asociadas a la estética. Es el caso de los edulcorantes artificiales, que pueden tener justificación de uso para individuos con problemas de salud (obesidad, diabetes) o para fines dietéticos. Como ocurre para otros aditivos, es importante que los consumidores sepan interpretar la información suministrada por el etiquetado nutricional, y lo puedan relacionar a sus condiciones fisiológicas y al estatus del IDA (**I**ngesta **D**iaria **A**dmitida) para evitar percances de salud. Esto es algo que frecuentemente es olvidado por los consumidores, y en especial porque no es calculado cuando un mismo aditivo está presente en varios productos que consume a diario el individuo. Algo importante es saber reconocer la equivalencia química de diversas sustancias que aparecen en las etiquetas. Aunque esto sea difícil para el lego, tal vez a través de la lectura de este trabajo pueda reconocer algunas y evitar futuros problemas.

El sabor-olor de los alimentos está también asociado a componentes minoritarios, así como los olores desagradables generados por descomposición de los constituyentes. Los responsables son moléculas pequeñas cuya característica física fundamental es su volatilidad, a fin de poder ser percibidos por los terminales olfatorios.

Este pequeño aporte al conocimiento de la constitución química de los alimentos sólo pretende familiarizar al lector con la naturaleza química de lo que ingerimos y de las funciones específicas de las moléculas involucradas. Por esta razón, se ha organizado en capítulos tocantes a los constituyentes primarios al comienzo, y le siguen los secundarios, independientemente de que sean de origen natural, totalmente sintéticos o naturales modificados por síntesis química, siendo el objetivo de estas modificaciones el de responder a la necesidad de disponer de *aditivos* que contribuyan a la presentación, sabor, color, olor, estabilidad y seguridad de lo que consumimos.

Aunque pudiera parecer que hay demasiadas fórmulas, la química es un lenguaje que se expresa de esa manera y no se aspira a que el lector

interprete a fondo los detalles estructurales. No se trata solamente de ilustrar las moléculas constitutivas, también se abordan los cambios más importantes relacionados a las propiedades y funciones de las moléculas, así como lo relativo a la estabilidad física de ciertos alimentos, en especial cuando se trata de sistemas coloidales. En resumen, se intenta explicar brevemente los conceptos asociados a los detalles estructurales, para hacer más fácil el seguimiento y la interpretación de los fenómenos de los cuales son protagonistas las moléculas.

También se indican algunas transformaciones que puede ocasionar la presencia de productos no deseados, a veces tóxicos, en los alimentos, así como la manera de prevenirlas.

Para alertar, pero no alarmar, es oportuno indicar que hay una innumerable variedad de sustancias tóxicas en los alimentos, algunas son propias del metabolismo de la fuente natural animal o vegetal, otras son producto de la descomposición por agentes físicos y químicos, o debidas a los ataques de microorganismos patógenos al alimento; y por último, son sustancias a veces añadidas involuntariamente, durante los procesos de manufactura, o que resultan de la contaminación por contacto. Algunas de estas sustancias tóxicas se registran en el último capítulo.

Hay que recordar que la toxicidad de un compuesto químico, referido como molécula particular, es función de su concentración, de su interacción con otras moléculas presentes y de la sensibilidad que un individuo tenga hacia esa molécula; por tanto, aunque sustancias calificadas como tóxicas puedan estar presentes en lo que ingerimos, no necesariamente causarán efectos adversos.

A pesar de las señales de alarma, a veces de origen propagandístico, más o menos fundadas, el hombre sigue ingiriendo alimentos elaborados, con más frecuencia en las zonas urbanas, y es allí donde se presenta mayor incidencia de afecciones causadas por la ingesta irrespetuosa hacia el propio organismo.

3. Los aditivos químicos

No hay cosa material más importante para la humanidad que los alimentos. En los principios de la historia, los alimentos eran consumidos tal como se encontraban: *al natural*. Conocimientos, supersticiones, religiones, disponibilidad, junto con la respuesta sensorial, han señalado

la lista de los alimentos aceptados en las diferentes culturas, así como los cambios introducidos en los alimentos naturales para preservarlos. Históricamente, el añadido de sal y la remoción de agua de la carne y frutas por simple desecación, fueron los primeros intentos para mantenerlos en condiciones apropiadas para su consumo durante cierto tiempo. Esto, junto con la cocción, representa los primeros pasos de actividad culinaria. Con el tiempo, hemos aprendido a añadir una amplia variedad de compuestos químicos para preservar, mejorar el sabor y presentación, o aumentar el valor nutricional de los alimentos.

Como información general, se estima que sólo en los años recientes al menos dos mil a tres mil sustancias químicas son añadidas a los diferentes alimentos, en los que más de mil quinientas entran en contacto a través del empaque o durante el proceso. Que más de dos mil productos alimenticios se introducen anualmente al mercado y ello depende principalmente de los aditivos alimentarios, que alcanzan unas cuarenta categorías diferentes, basadas en su función. Que la exigencia de variedad por parte del consumidor es el motor principal de este desarrollo, junto con los nuevos conceptos asociados a la inocuidad y la utilidad de los alimentos para que no solamente sirvan de sostenimiento, sino que además cumplan funciones preventivas o mitigantes de ciertas dolencias.

El término *aditivo* es innatamente peyorativo, pues designa algo que se añade y no es alimento, por lo cual levanta sospechas. Es más, se considera innecesario su uso como un ingrediente. Es así como en la mayoría de las culturas se entiende que un alimento preparado contiene: 1) ingredientes normales: carnes, frutas, vegetales, etc., 2) sustancias que ayudan al procesamiento, llamadas también *auxiliares*, 3) aditivos alimentarios, y 4) contaminantes.

En general, los aditivos se añaden a los alimentos con diferentes finalidades:

1. Mejorar la conservación y preservar sus propiedades iniciales.
2. Mantener su valor nutritivo, evitando la degradación.
3. Asegurar su textura y consistencia.
4. Mejorar su sabor, color y olor.

Los aditivos se pueden extraer de fuentes naturales, ser sintetizados para dar un compuesto de las mismas características químicas que el producto natural, o bien pueden ser compuestos sintéticos que no existen en forma natural.

La mayoría de los países se han agrupado en la Organización de Alimentos y Agricultura (***F**ood and **A**gricultural **O**rganization*, FAO) y en la Organización Mundial de la Salud (***W**orld **H**ealth **O**rganization*, WHO) para establecer la Comisión de Código Alimentario (Codex), cuyo mandato es el de fijar una serie de estándares internacionales para los alimentos. Sin embargo, éstos requieren de adaptaciones en los diferentes países para su ejecución, tanto a nivel doméstico como para el comercio internacional.



Según la primera propuesta del Codex un "Aditivo alimentario es cualquier sustancia no consumida naturalmente como alimento y no usada como ingrediente típico de un alimento, tenga o no valor nutritivo y cuya adición intencional a un alimento por razones tecnológicas (incluyendo organolépticas), con propósitos de manufactura, procesamiento, preparación, tratamiento, empaque, transporte o almacenaje de tales alimentos, resulte o pueda ser razonablemente esperado que resulte (directa o indirectamente) en él, o en sus productos colaterales, convirtiéndose en un componente o que afecte las características de tales alimentos. El término no incluye contaminantes o sustancias añadidas al alimento para mantener o mejorar la calidad nutricional".

La definición anterior estuvo sujeta a varias críticas, por ejemplo, las referidas al concepto de "ingrediente típico", a la que incluye solamente "aditivos directamente introducidos intencionalmente" y a la exclusión de los contaminantes y los mejoradores de la calidad nutricional. Esto produjo varias enmiendas y el hecho concreto es que no hay mejor término para definir un aditivo como el de *un producto que pertenece a un grupo de ingredientes menores que se añade a un alimento para mejorar sus cualidades funcionales*. Por supuesto que sigue sin incluir a los pesticidas, tanto aquellos provenientes de residuos en los productos agrícolas, como los empleados en almacenaje y transporte, y cualquier droga animal o vegetal.

Para proteger a los consumidores, el Gobierno de los Estados Unidos fusionó muchas piezas de legislación en lo que se llamó ***F**ood, **D**rug and **C**osmetic* (FDC) *Act*, de la FDA (***F**ederal **D**rug **A**dministration*) y para los aditivos dictaminó resoluciones que comprendían, como objetivo fundamental, el de preservar la salud. La FDA distinguió un aditivo como *seguro* cuando no es dañino en las concentraciones usadas en los alimentos. En los años sesenta, la FDA propuso una lista de más de seiscientas sustancias generalmente reconocidas como seguras en las

cantidades especificadas para cada alimento. Esta lista incluye colorantes, ácidos, álcalis, agentes estabilizantes, alcoholes polihídricos, edulcorantes no nutritivos, fragancias y sabores, preservantes, antioxidantes, secuestrantes, etc. La lista es periódicamente revisada. Por su parte, la Comunidad Económica Europea tiene sus propias regulaciones, muchas de las cuales coinciden con aquellas de la FDA. Los países asiáticos, especialmente Japón, también tienen sus reglas, pero además, cada país individualmente mantiene sus propias normas de uso.

La enmienda del Acta de la FDC sobre los aditivos alimentarios de 1958 incluyó la comprobación, por parte del manufacturero, de la seguridad de cualquier aditivo en todas las formas que vaya a ser usado. Esa misma enmienda excluyó dos categorías de sustancias: la primera era relativa a todas aquellas que la FDA o el Departamento de Agricultura (USDA) determinaron como "sanas" antes de la enmienda; un ejemplo de éstos son el nitrato y el nitrito de sodio. La segunda categoría son las sustancias GRAS (***G****enerally* ***R****egarded* ***A****s* ***S****afe*), es decir, son aquellas cuyo uso es generalmente reconocido como seguro por los expertos, quienes se basan en la extensiva historia del uso en alimentos antes de 1958. Además de la FDA, opera un Sistema de Vigilancia de Reacciones Adversas (ARMS) que investiga las quejas provenientes de individuos o sus médicos, con relación al consumo de alimentos específicos.

4. Interacción entre los ingredientes

El conocimiento adquirido popularmente y la disponibilidad de los ingredientes se aplican a la elaboración doméstica de los alimentos. Estos hechos fundamentales son estudiados cuidadosamente en la industria alimentaria, que debe considerar las interacciones entre los ingredientes, de los ingredientes con el medio y con el empaque, de la estabilidad frente cambios de temperatura, o del tiempo de almacenaje, etc. Esto es especialmente importante en productos lácteos (quesos, yogur), cárnicos (embutidos, carnes conservadas), productos deshidratados para ser reconstituidos (bebidas, sopas), productos congelados (helados y alimentos congelados), productos enlatados, etc.

La comprensión de las interacciones es importante por varias razones; por ejemplo, cuando se trata de productos de calorías reducidas, el uso conjunto de sacarina y ciclamato, ambos edulcorantes sustitutos del azúcar, permite enmascarar el sabor metálico residual de la sacarina,

y paralelamente aumentar el dulzor del ciclamato, con lo cual se reduce la cantidad de edulcorantes agregados. Otros ejemplos incluyen la estabilidad de ciertos colorantes añadidos a preparaciones muy ácidas y que deben preservar el color por cierto tiempo. El tipo de interacción menos íntimamente conocida y tal vez la de mayor impacto comercial, se relaciona a la reología del producto terminado, es decir el empleo de ciertos ingredientes para aumentar la viscosidad, estabilizar los geles, retener agua (para prolongar la frescura), y suplir la textura esperada.

Esto es especialmente importante en preparaciones como los helados o los quesos blandos, en los cuales se aprovecha la interacción entre polisacáridos (almidón y almidones modificados, gomas y derivados de celulosa) y proteínas. Otro ejemplo es el empleo de iones metálicos como el calcio, que es un agente de gelificación (induce la formación de geles) cuando se usa en conjunto con gomas como la pectina y el alginato, con caseína, o con carragenina. Esta interacción es aprovechada en la coagulación de la leche para la producción y estabilización de quesos.

5. Alimentos de diseño

Desde hace más de treinta años, la industria alimentaria destinó gran parte de su creatividad al diseño de nuevos alimentos que cubrieran las deficiencias particulares de los productos tradicionales. Dentro de este grupo se consideran tres grandes clases que, a primera vista, parecieran superponerse, ya que la finalidad común es la de ofrecer productos que favorezcan la salud. De estos tenemos:

5.1. Alimentos funcionales

Son aquellos que, además de cumplir su función nutricional, tienen atributos *específicos* destinados a reducir el riesgo de ciertas enfermedades. En otras palabras, un alimento es *funcional* si contiene algún componente (sea o no nutriente) que beneficie una o un número limitado de funcionalidades en el cuerpo. Puede referirse a un macronutriente siempre que posea efectos fisiológicos específicos, como un almidón resistente a los jugos gástricos, en cuyo caso actúa como fibra, facilitando el tránsito intestinal. Es más, se considera funcional si el insumo de un nutriente esencial es superior a la IDA.

Los alimentos funcionales comprenden principalmente cereales y productos lácteos que están suplementados con minerales, vitaminas,

ácidos grasos insaturados, fibras alimentarias, antioxidantes, y otros como por ejemplo, compuestos químicos aislados de plantas. Es el caso del *Benecol®*, producto lácteo comercial que contiene fitoesteroles saturados, a los que se les asigna la capacidad de reducir el colesterol.

El concepto de alimento funcional surgió en Japón cuando el Estado trató de disminuir gastos en el renglón de salud. En los años ochenta, comenzó el desarrollo alimentos destinados a mejorar la calidad de vida, cubriendo ciertas deficiencias endémicas de la población. A finales del siglo pasado, aparecieron varias patentes relacionadas con el diseño de alimentos funcionales.

La fabricación de un alimento funcional puede cubrir varios procesos:

1. La eliminación de un componente causante o determinante de una cierta enfermedad, por ejemplo de proteínas alergénicas como el gluten, o la eliminación de la lactosa en ciertos productos lácteos.
2. El aumento de la concentración de un componente activo, destinado a reducir riesgos de enfermedades. Es el caso de la adición de Benecol® a yogur y margarina, o de huevos enriquecidos con ácidos grasos poli-insaturados (ω-3).
3. La adición de un componente que no está presente en la mayoría de los alimentos: ciertos minerales y vitaminas.
4. El reemplazo de macronutrientes, como la sustitución de grasas por sucedáneos.
5. Finalmente, el incremento de la biodisponibilidad o de la estabilidad de un componente conocido.

Es frecuente confundir un alimento funcional con un alimento dietético. El segundo está propuesto para satisfacer las necesidades nutricionales de un grupo de la población, mientras que un alimento funcional se diseña para satisfacer las necesidades o carencias de toda una población, fundamentalmente para atacar problemas endémicos de salud por insuficiencias o supresión propias de la dieta tradicional.



La actividad comercial principal está dirigida a los alimentos destinados a mejorar las funciones gastrointestinales, aportar antioxidantes y modificar el metabolismo de los nutrientes tradicionales. A pesar del crecimiento en la demanda pública de estos productos, las autoridades sanitarias tienen reservas en cuanto a la sustitución de estos alimentos por los tradicionales, sobre todo si se consideran consumos a largo plazo.

5.2. Alimentos probióticos

Son alimentos que contienen incorporados microorganismos vivos que permanecen activos en el intestino, contribuyendo al equilibrio de la flora bacteriana intestinal y potenciando el sistema inmunológico. Ejemplos de alimentos *probióticos* son las leches fermentadas (yogur, kéfir, etc.) que contienen *Lactobacillus acidophilus, Lactobacillus casei, Lactobacillus rhamnosus, Bifidobacterium bifidus, Bifidobacterium longum*, y otros. Se ha indicado que el consumo reiterado de yogur probiótico tiene un efecto terapéutico contra *Helicobacter pylori*. Aparentemente, los lácteos probióticos afectan menos a las personas con intolerancia a la lactosa.

5.3. Alimentos prebióticos

Los alimentos *prebióticos* son una especie de alimentos funcionales, definidos como: "ingredientes no digeribles que estimulan el crecimiento y actividad de una o varias cepas de la flora intestinal", por lo cual son considerados promotores de vida, concepto contrario al de antibiótico. A diferencia de los probióticos que incluyen microorganismos vivos, los prebióticos están, en general, formados por hidratos de carbono no digeribles: lactulosa, fibras alimentarias del tipo inulina, utilizadas como sustitutos de grasas y azúcares, etc. La inulina es un polisacárido resistente a la digestión en la parte superior del intestino, lo que evita su absorción y le permite continuar su recorrido hasta que llega al colon, donde se convierte en alimento para las bacterias allí presentes.

Hay una serie de términos que se usan a veces indiscriminadamente y que reflejan las categorías anteriores. Entre los más comunes tenemos: *suplementos dietéticos* (o suplemenos alimentarios o nutricionales) que son preparaciones destinadas a proveer nutrientes: vitaminas, minerales, fibras, ácidos grasos o aminoácidos. Estos suplementos son permitidos, pero no son consumidos regularmente. Hay una amplia variedad, y su uso está destinado a mantener la estructura o las funciones naturales del cuerpo humano. Tal es el caso de la glucosamina, que ayuda a conservar sanas las

articulaciones, o la melatonina, que ayuda a establecer el patrón normal de sueño-vigilia. También se les asigna el calificativo de *fortificadores* cuando su ingesta asegura los requerimientos mínimos diarios. Los *alimentos nutracéuticos* (una combinación de nutrición y farmacéutico) se refiere a extractos de alimentos a los que se les asigna efectos medicinales. Tradicionalmente, se suplen en cápsulas o tabletas, pero actualmente se consumen como alimentos prebióticos.

5.4. Alimentos orgánicos

Los *alimentos orgánicos* llamados también *ecológicos, biológicos* y otros apelativos que sugieren "saludable", son productos agrícolas o agroindustriales, producidos con procedimientos que involucran la protección del medio ambiente, evitando agroquímicos, pesticidas, hormonas y antibióticos, tanto para animales como para los cultivos, los cuales son abonados con *compost* en el sistema de terrazas o bateas. A los fines de comercialización, se propone un sistema de certificación, pero sin contar todavía con la promulgación de las leyes correspondientes que los agrupa en varias categorías: a) los 100% orgánicos, que excluyen cualquier material incorporado no orgánico, b) los orgánicos, que contienen al menos el 95%, c) los hechos de productos orgánicos, que incluyen la incorporación de éstos entre el 50 y el 95%, y d) productos hechos con menos del 50% de orgánicos, en cuyo caso la proporción de los alimentos orgánicos presentes debe ser declarada.

Desde el punto de vista nutricional, todavía no se han demostrado las ventajas de estos alimentos con relación al sabor, seguridad y valor nutricional, además económicamente representan una desventaja por su alto valor que está por encima del 20 hasta 100% de los productos convencionales.



5.5. Alimentos transgénicos

Mejorar las especies usadas como alimento tiene larga data, ya antes de Cristo se seleccionaban las semillas para obtener mejores cultivos. Con el descubrimiento de la reproducción sexual de ciertos vegetales, se realizó el primer cruzamiento entre especies del mismo género con la obtención de *híbridos*.

La producción de híbridos representa el mejoramiento genético tradicional, tanto para animales como vegetales, y es el resultado natural de miles de años de evolución en un proceso de reproducción sexual dentro del mismo género o de la misma especie, donde la información hereditaria de las progenies se combina y se expresa en los descendientes.

La producción intencionada de híbridos ha sido muy explotada en la horticultura y floricultura. El cruce puede ocurrir, o no, naturalmente. Por ejemplo, es conocido que una plantación de ají dulce no puede estar próxima a una de ají picante: los frutos de la primera serán picantes y los de la segunda perderán parte de su capacidad de picar. La polinización cruzada es la responsable de la producción de los híbridos.

La necesidad de variedades mejoradas fue el motor de los estudios y, en 1983, se produjo la primera planta transgénica (tabaco). Una *planta transgénica* es aquella que ha sufrido transformaciones genéticas mediante un proceso de *transferencia artificial* de la información específica de un tipo de organismo a otro. La primera planta transgénica comercial fue una variedad de tomate que se puso en el mercado de los Estados Unidos en 1994, pero no tuvo mucho éxito por razones técnicas por parte de las empresas productoras de kétchup.

Los alimentos transgénicos pertenecen al grupo de OGM (**O**rganismos **G**enéticamente **M**odificados), que son aquellos cuyo material genético es manipulado en laboratorios mediante *ingeniería genética,* con el fin de otorgarles alguna característica específica. Con este tipo de tecnología, es posible transferir genes de plantas o bacterias, o virus, hacia otras plantas, y además combinar genes de plantas con plantas. La mayor incidencia en productos procedentes de plantas transgénicas de la actualidad proviene de maíz, cebada y soya.

La ingeniería genética o *tecnología del ADN recombinante* o *clonación molecular* (al proceso de generar copias idénticas se le llama *clonación*) de los genes, manipula secuencias de ADN de una especie que codifica *genes* mediante la extracción de un *taxón* y lo incluye en otra especie. También puede proceder a la eliminación de ciertos genes. Esta tecnología se diferencia de la *mejora clásica*, con la cual se insertan fragmentos de ADN (que contienen genes, como en el caso anterior) de forma indirecta, mediante cruzamientos dirigidos para obtener híbridos (incluso de especies distintas) con técnicas de *biotecnología vegetal*. Este último proceso no es considerado como ingeniería genética.

Desde el punto de vista legal, un organismo que incorpora ADN no recombinante mediante un proceso natural no se define como un OGM. El ejemplo común es aquel donde un virus, que infecta una planta o un animal, introduce en el hospedero su ADN: sería un poco embarazoso decir que somos Humanos Genéticamente Modificados si nos contagiamos con el virus del herpes. En otras palabras, un OGM no se define por el resultado, ni por el gen introducido, sino por la metodología con que se introdujo el gen en el hospedero.

La investigación transgénica aplicada a cultivos y plantas tiene como finalidad introducir genes correctores, para ofrecer en la nueva planta:

1. Resistencia a enfermedades y plagas que la afectan crónicamente; por ejemplo, al “taladro del maíz”, un insecto destructor de mazorcas. En este caso, se ha transferido al maíz un gen de una bacteria que acumula una proteína tóxica, la cual actúa en el intestino del insecto, provocando su muerte.
2. Resistencia a componentes del suelo como exceso de acidez o resistencia a factores climáticos extremos, de modo que las plantas autogeneren defensas contra ellos.
3. Mejoras en la tolerancia a herbicidas, porque incluyen genes que los degradan o los inactivan. Algunos procesos ya están aplicados a cultivos comerciales de soya y colza.
4. Mejoras en la contextura física de la planta para facilitar los procesos de recolección y transporte. Con la incorporación de genes que retardan la maduración se facilita el almacenaje y transporte.
5. Favorecer la fito-remediación mediante el diseño de cultivos capaces de degradar compuestos orgánicos nitrogenados y clorados del suelo.

Aunque de menor uso, existe el término *divergénico* para ciertos productos genéticamente modificados. Un organismo o producto *divergénico* es una especie mejorada (microorganismo, animal o planta) que contiene genes con características beneficiosas para el ser humano y el medio ambiente. También significa la inclusión de un gen extraño a un organismo, que abarca nuevas combinaciones de viejos genes, mutaciones, hibridaciones y demás modificaciones genéticas y genómicas, sin importar las condiciones ni los procesos que llevaron a esa nueva diversidad

genética. El término divergénico es más amplio que el transgénico. En la definición de *transgénico*, no importa si el organismo (o el gen) es beneficioso o no lo es para el ser humano, y como se dijo antes, sólo se atiene a la metodología utilizada para introducir el gen.

Un producto es divergénico si cumple tres requisitos básicos: 1) nueva diversidad, 2) beneficioso para el ser humano, y 3) no patentado.

Casi todas las plantas útiles domesticadas son divergénicas, han sido sometidas a mutaciones y recombinaciones de genes por cruzamiento sexual: son híbridos. Sin embargo, también se puede generar plantas divergénicas sin involucrar procesos sexuales. Es el caso de los *injertos* que responden a una combinación somática y fisiológica entre dos especies parecidas, pero con genomas diferentes. Los injertos ofrecen las ventajas de una planta resistente, pero poco productiva, y de otra variedad o especie, menos resistente, pero más productiva. Este principio ha sido el desarrollo de la producción vinícola y de muchas otras frutas.

El arroz dorado es un ejemplo de una planta transgénica y también divergénica. Esta planta contiene nuevos genes responsables de la síntesis de β-caroteno, y así las semillas de arroz, normalmente blancas, adquieren un color amarillo-anaranjado, producto de la acumulación del β-caroteno. El maíz, algodón y la soja son plantas transgénicas, porque se crearon usando técnicas moleculares para hacerlas resistentes a ciertos herbicidas; tienen ventajas para los agricultores, porque les ahorra trabajo y dinero para mantener sus cultivos libres de malezas. Otras contribuciones son los genes bacterianos introducidos por ingeniería genética en el maíz, con el beneficio para el ser humano de un mayor aporte de provitamina A.

Las plantas modernas pueden ser superiores y más saludables que las plantas tradicionales; por ejemplo, las papas silvestres son más venenosas que las transgénicas. Sin embargo, la tarea de mejoramiento no ha acabado, ya que los tubérculos verdes siguen siendo tóxicos (ver capítulo X).

Es normal que existan reservas acerca de las cosas que no son familiares. Al comienzo, no se conocía mucho sobre las posibles consecuencias del consumo de estos alimentos, y una de las preocupaciones se refiere a la posible transferencia horizontal de los genes de resistencia que podrían dar lugar a la aparición de resistencias en bacterias patógenas. Sin embargo, existen varios factores que limitan la transferencia de ADN del producto transgénico a otros organismos, por ejemplo, el simple procesado del alimento degrada el ADN. Así como éstos, hay una serie de argumentos

que están todavía en discusión, y por ello hay una gran discrepancia en cuanto al uso de alimentos transgénicos.

Ya que los OGM incluyen genes diferentes insertados en formas distintas, la inocuidad de cada alimento debe ser evaluada individualmente. Estos alimentos, actualmente en el mercado internacional, han pasado las evaluaciones de riesgo y no se ha podido demostrar, hasta ahora, sus efectos sobre la salud. Estas evaluaciones toman como base el Codex, donde corresponda.

Desde el punto de vista de los Greenpeace, los OGM son una *amenaza para la civilización*, pero debemos considerar que la verdadera amenaza son los prejuicios, producto de la ignorancia o peor, de los intereses.



Como corolario, debemos entender los alimentos como una colección muy variada de moléculas que interaccionan ente sí y con las moléculas de nuestro organismo o de organismos exógenos, y todo ello conlleva al mantenimiento o a la destrucción del cuerpo, por lo que es imperativo hacer uso correcto de ellas.

Referencias

1. G.R. Gibson y M.M. Roberfroid, "Dietary modulation of the human colonic microbiota: introducing the concept of prebiotics", *J Nutr.*, 125(6):1401-12, 1995.
2. S.E. Guilliland, "Fermented milks and probiotics", en *Applied Dairy Microbiology,* E.H. Marth y J.L. Steele, eds., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 195-212, 1998.
3. M.B. Roberfroid, "Concepts and strategy of functional food science: the European perspective", *Am. J. Clin. Nutr.*, **71**(suppl):1660S–4S, 2000.
4. I. Goldberg, "Functional foods: Designer foods, pharmafoods, nutraceuticals", Springer; Series: Diet Therapy, 1994, ISBN 0-8342-1688-4.
5. A.T. Diplock, "Functional food science and defence against reactive oxidative species", *British Journal of Nutrition*, 80, Suppl. **1**, S77–S112, 1998.
6. T.E. Furia, ed. "CRC Handbook of food additives", CRC Press Inc., Boca Raton, USA, 1972, ISBN 0-8439-0543-8, vol I.
7. J.D. Watson, T.A. Baker, S.P. Bell, A. Gann, M. Levine y R. Losick, "Molecular biology of the gene", 5ª ed., 2004, ISBN 0-321-22368-3.
8. L. Taiz y E. Zeiger, "Plant physiology", 4ª ed., 2006, Sunderland, USA, Sinauer Associates, Inc., ISBN 978-0-87893-856-8.

Capítulo II Carbohidratos



1. Introducción

Los *carbohidratos,* junto con las grasas y las proteínas, constituyen el fundamento de la alimentación. A pesar de su variedad en la dieta, sólo forman parte reducida de la composición del organismo, lo que es indicativo de su constante y enorme recambio. Tienen diversas funciones desde el punto de vista energético: la glucosa es el combustible más común para satisfacer las necesidades energéticas de la mayoría de los organismos. Actúan además como materiales de reserva energética (almidón, glucógeno) y materiales de soporte de varios tejidos (celulosa, hemicelulosa). Son precursores biogenéticos de lípidos y proteínas.

Los carbohidratos eran llamados *hidratos de carbono*, ya que englobaban compuestos que contienen además de carbono, hidrógeno y oxígeno en proporción $C_n(H_2O)_n$. Esta definición ya no es válida, por cuanto entre estas sustancias la relación carbono-hidrógeno-oxígeno puede variar y además pueden incluir otros átomos como nitrógeno y azufre. Los carbohidratos son ahora clasificados como sustancias polihidroxiladas, que pueden contener grupos aldehído o cetona, o sus derivados, o producirlos por hidrólisis. Los carbohidratos simples se conocen como azúcares o *sacáridos* (alusivo a la sacarosa o azúcar común), porque son dulces.

Los carbohidratos de la dieta están principalmente constituidos por almidón, dextrinas, sacarosa y celulosa. Los primeros se degradan hasta monosacáridos, que son absorbibles directamente por el organismo. En la saliva, la ptialina, una enzima, inicia la hidrólisis de los almidones; en el duodeno, se vierte el jugo pancreático, rico en amilopepsina, otra enzima que también hidroliza almidones, las dextrinas y el glucógeno, los cuales son azúcares complejos, que forman sacáridos pequeños; estos últimos son absorbidos en el intestino, una vez transformados en glucosa. La celulosa no es aprovechada por el organismo humano, por carecer éste de enzimas que la degraden y, aunque una pequeña parte es metabolizada por la flora intestinal, la mayoría pasa al bolo fecal y actúa como fibra que estimula la motilidad intestinal.

Probablemente, a lo largo de este capítulo, encontrará el lector una serie de términos que no le son del todo familiares, pero que es necesario utilizar para comprender la naturaleza de estas moléculas, sus características físicas, químicas y organolépticas y su papel dentro de los alimentos, y por ello hay que introducirlos aunque sea brevemente. Algunos de estos conceptos se encontrarán igualmente en otros capítulos, por ser indispensables para la comprensión del contenido respectivo.

2. Estructuras y naturaleza asociadas de los carbohidratos

Los carbohidratos son moléculas cuyas estructuras presentan grupos aldehído o cetona y grupos hidroxilo, por ello se los conoce como polihidroxialdehídos (*aldosas*) o polihidroxicetonas (*cetosas*) y pueden formar parte de otras sustancias en los seres vivos. Son las fuentes de energía más importantes para mantener la vida de los animales. Se generan a través de la reacción de *fotosíntesis,* con la cual las plantas producen glucosa a partir de anhídrido carbónico y agua, aprovechando la energía solar. La reacción total se representa como la ecuación (1), a continuación.

$$\underset{\text{Dióxido de carbono}}{6CO_2} + \underset{\text{Agua}}{6H_2O} + \underset{\text{Energía (luz solar)}}{668\text{ kcal}} \longrightarrow \underset{\text{Glucosa}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Oxígeno}}{6O_2} \qquad (1)$$

$$12H_2O \longrightarrow 6O_2 + 24H^+ + 24e^- \qquad (2)$$

$$6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \qquad (3)$$

Durante la fotosíntesis, el dióxido de carbono se “reduce” y el agua se “oxida”, y en el proceso hay transferencia de veinticuatro electrones (ecuaciones 2 y 3). En la transferencia de los electrones, interviene la clorofila y otros pigmentos secundarios. Aunque la fotosíntesis se considere como una reacción inducida por la luz (primera fase), la síntesis de glucosa ocurre en una segunda fase oscura. En la fase luminosa, el agua en presencia de la clorofila produce el oxígeno, se oxida (ecuación 2), y en la fase oscura, el gas dióxido de carbono se fija y, por un proceso complejo, se genera la glucosa (ecuación 3).

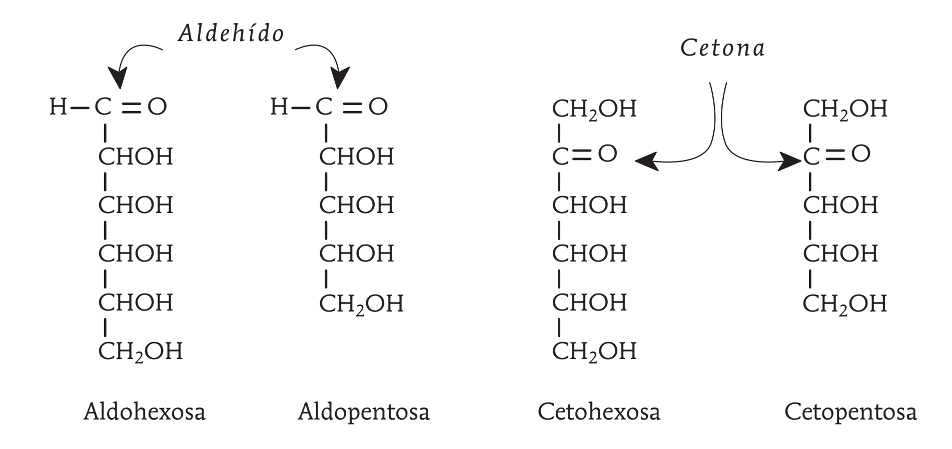
Los azúcares son clasificados de acuerdo al número de unidades de monosacáridos que conforman la molécula. Un *monosacárido* es una unidad constituida por un grupo aldehído o un grupo cetona y varios grupos hidroxilo unidos a una cadena con un número variable de átomos de carbono, por ejemplo, la glucosa. Un *disacárido* tiene dos unidades de monosacáridos unidas entre sí, por ejemplo: la sacarosa o azúcar común. Los *oligosacáridos* comprenden desde tres hasta diez unidades de monosacáridos; y por último, los *polisacáridos* son macromoléculas formadas por muchas unidades (a veces hasta cientos o miles) de monosacáridos, como el almidón.

2.1. Monosacáridos

Los monosacáridos más frecuentes contienen cinco (*pentosas*) y seis (*hexosas*) átomos de carbono y ejemplo de ellos son las *aldopentosas*: ribosa (que forma parte de los ácidos nucleicos), y la xilosa (que es parte estructural de la madera). La glucosa (el primer carbohidrato que se forma por fotosíntesis), la galactosa (en la leche) y la manosa (en la malta), son *aldohexosas*, mientras que la fructosa o azúcar de fruta es una *cetohexosa* (un grupo cetona en seis átomos de carbono), y la ribulosa es una *cetopentosa* que interviene en la fase oscura de la fotosíntesis: es la molécula sobre la cual se fija el CO_2 para generar la glucosa.

El término *aldo* identifica al grupo aldehído y el término *ceto*, al grupo cetona. Los prefijos *hex* o *pent* se refieren al número de átomos de carbono de la molécula de monosacárido.

El monosacárido más sencillo es el gliceraldehído con tres átomos de carbono, pero los monosacáridos más frecuentes en la naturaleza y, por ende, en los alimentos tienen seis átomos de carbono; le siguen en abundancia los de cinco átomos. Las moléculas no son planas, aunque se las dibuje en dos dimensiones; tienen volumen y sus características físicas



y químicas dependen de la distribución de los átomos que las constituyen. Por extensión, también varían las propiedades organolépticas, pues éstas dependen de las interacciones de los átomos de la molécula con los receptores biológicos en el organismo, por ejemplo, la fructosa es más dulce que la glucosa. La glucosa y la fructosa son los monosacáridos que constituyen la sacarosa o azúcar común.

Si consideramos las moléculas en tres dimensiones, en el gliceraldehído tendremos dos estructuras espacialmente diferentes que se conocen como *enantiómeros**, pues en el carbono central, mostrado como una esfera en la figura que está continuación, los átomos o grupos de átomos unidos a él: H, OH, CHO, CH_2OH, ocupan posiciones relativas diferentes. Por tener ese carbono cuatro grupos distintos, se conoce como *carbono asimétrico*.



La familiar glicerina, o glicerol ($CH_2OH.CHOH.CH_2OH$) es un derivado del gliceraldehído, en el cual el grupo aldehído (CHO) es ahora un alcohol, por lo cual el carbono central tiene dos sustituyentes iguales (CH_2OH) y por ello no es asimétrico.

* Los enantiómeros guardan entre sí la relación de imágenes especulares.

Carbono asimétrico

OHC OH H CH_2OH | HO CHO H CH_2OH

D-Gliceraldehído L-Gliceraldehído

La situación se complica cuando hay más de un carbono asimétrico; así, un monosacárido que tiene seis átomos de carbono con un grupo aldehído en un extremo y un grupo CH_2OH (aldohexosa) en el otro, presenta los cuatro carbonos intermedios asimétricos, lo que da lugar a la formación de dieciséis diferentes estructuras, distribuidas en ocho pares de enantiómeros. La glucosa es sólo una de las ocho diferentes posibilidades. De la glucosa, podemos tener dos enantiómeros (así como de cada una de las aldohexosas restantes), que se conocen como D-glucosa y L-glucosa, haciendo referencia a una propiedad física que las diferencia y ésta es que desvían el plano de la luz polarizada en direcciones opuestas cuando esta luz incide sobre una solución de cada enantiómero particular; por ello, esta propiedad es la característica que individualiza a los enantiómeros*. En el caso de las cetohexosas, cuyo ejemplo típico es la fructosa, por tener sólo tres carbonos asimétricos hay ocho diferentes posibilidades estructurales, distribuidas en cuatro pares de enantiómeros.

La diferencia en sustituyentes y su distribución espacial se refleja también en otras propiedades, por ejemplo en el dulzor, en la solubilidad, en el punto de fusión, etc.

* Este efecto es conocido como *rotación óptica* y se simboliza $[\alpha\}_{D}$. Es por eso que tendremos una *D-glucosa* que gira el plano de la luz polarizada a la derecha, y una *L-glucosa*, su enantiómero, que desvía el plano de la luz polarizada a la izquierda, la *L-fructosa* que lo gira a la derecha y la *D-fructosa*, su enantiómero, que gira el plano a la izquierda. La D-fructosa se conoce también como *levulosa,* mientras que la D-glucosa se conoce como *dextrosa* en la nomenclatura tradicional, haciendo referencia a la desviación del ángulo de la luz polarizada (*levo* a la izquierda, y *dextro* a la derecha). Nótese que los prefijos D- o L- no son indicativos del giro del plano de la luz polarizada.

Aldohexosa *Cetohexosa*

D-Glucosa	L-Glucosa	D-Fructosa	L-Fructosa
CHO	CHO	CH_2OH	CH_2OH
H—C—OH	HO—C—H	C=O	C=O
HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	HO—C—H
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
$[\alpha]_D = +52°$	$[\alpha]_D = -52°$	$[\alpha]_D = -92°$	$[\alpha]_D = +92°$

Es frecuente observar que las moléculas de azúcares son representadas como ciclos de cinco o seis miembros. Esto es el resultado de reacciones internas entre el grupo aldehído (o el grupo cetona) y un OH en uno de los carbonos restantes que originan compuestos cíclicos, y la nueva estructura es conocida como *hemiacetal* o *hemicetal*.

En la figura que está a continuación sólo se ilustra las porciones de la molécula que reaccionan.

H—C=O + HO—C—H ⇌ H—C(OH)—O—C—H

Aldehído *Alcohol* *Hemiacetal*

C—C=O + HO—C—H ⇌ C—C(OH)—O—C—H

Cetona *Alcohol* *Hemicetal*

En la estructura abierta *En la estructura cíclica*

Pero estas reacciones son equilibrios; es decir, tanto la estructura abierta como las mostradas arriba para glucosa y fructosa, como la cerrada o ciclo, cuando se forma el hemiacetal (o hemicetal), pueden existir simultáneamente para un mismo monosacárido. Ya que son equilibrios, las propiedades físicas no se alteran, pues ellas representan el promedio del comportamiento de las moléculas.

En las estructuras cíclicas (ver figura en la página siguiente), una de las aristas está ocupada por el átomo de oxígeno que forma el nuevo enlace y el resto por átomos de carbono. Los ciclos no son estáticos; de hecho, asumen diferentes formas. Así, si el anillo es de seis miembros, puede adoptar la forma de una *silla* (generalmente la más estable) o de un *bote,* mientras que uno de cinco miembros adoptará preferentemente la de bote. En estas representaciones, los sustituyentes se encuentran "arriba y abajo" del plano que forma el anillo: los de *arriba* conocidos como en posición *beta* y los de *abajo* en posición *alfa*.

Las aldohexosas pueden generar anillos de cinco y de seis miembros (otros ciclos son menos estables), y se conocen como forma *piranosa* (ciclo de seis miembros) o forma *furanosa* (ciclo de cinco miembros), en analogía a la estructura del éter pirano y del éter furano, respectivamente. En la figura de la página 38, sólo se representan las piranósicas para la glucosa. Las estructuras cíclicas furanósicas son típicas de las cetohexosas, como la fructosa*. En las representaciones cíclicas, no están indicados los átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono.

* El carbono que contenía el grupo aldehído o cetona en la estructura abierta se convierte en la estructura cíclica en un *carbono asimétrico*, con cuatro grupos diferentes y se conoce como *carbono anomérico*; por esta razón, puede dar origen a dos isómeros: los *anómeros* alfa y beta, dependiendo de la orientación del nuevo grupo OH que se origina con la formación del hemiacetal o del hemicetal. Así, para la D-glucosa, tendremos la α-D-glucopiranosa (el OH en C-1 está por debajo del plano del anillo y por tanto es alfa) y la β-D-glucopiranosa (el OH en C-1 está sobre el plano del anillo y por tanto en posición beta). Igualmente, para la fructosa se indican la α-D-fructofuranosa y la β-D-fructofuranosa. Estas analogías pueden extenderse al resto de los monosacáridos. Los enantiómeros L se comportan de igual manera, así para la L-glucosa, por ejemplo, los anómeros se identifican como α-L-glucopiranosa y β-L-glucopiranosa.

Estructuras abiertas *Estructuras cíclicas*

D-Glucosa

Hemiacetal

Glucopiranosa estructura plana

Pirano

β-D-Glucopiranosa

Carbono anomérico

α-D-Glucopiranosa

D-Fructosa

Hemicetal

Fructofuranosa estructura plana

Furano

Carbono anomérico

β-D-Fructofuranosa

α-D-Fructofuranosa

Estas representaciones cíclicas se adoptarán en este capítulo y en otros donde se hace referencia a moléculas de azúcares o que son parte de ellas.

Aquí hay que mencionar que la glucosa es el único azúcar que el organismo “reconoce” como nutriente. Es decir, en los procesos metabólicos que ocurren para el sostenimiento de la vida, la glucosa juega un papel fundamental. Los organismos vivos obtienen la glucosa a partir de otros azúcares cuando no son capaces de sintetizarla a través de la fotosíntesis. Es frecuente el calificativo de perjudicial, asignado al exceso de azúcar y, en su lugar, se sugiere sustituirlo por edulcorantes artificiales o por fructosa, que por ser natural se la califica de inocua, además su poder edulcorante es mayor que el de la *sacarosa* o azúcar de mesa, por lo cual

es necesaria menor cantidad para alcanzar el dulzor requerido. La materia prima para obtener industrialmente la fructosa y la glucosa, bien sea puras o como jarabes ricos en estos azúcares, son el almidón y la inulina, la cual es particularmente apropiada para la obtención de fructosa.

La miel, endulzante tradicional de los pueblos desde la Prehistoria, contiene fructosa como carbohidrato principal (aproximadamente un 40%, dependiendo del origen) y le sigue la glucosa (aproximadamente 30%), casi no tiene sacarosa, pero tiene otros azúcares entre los cuales la maltosa es la más abundante (entre 3-18%). El contenido de agua de la miel es bajo, no llega al 20%, por esta razón no hay proliferación de microorganismos y la miel puede ser apta para el consumo por largo tiempo, aun conservada a temperatura ambiente.

Es frecuente observar en mieles almacenadas por cierto tiempo, o sometidas a baja temperatura, la aparición de cristales. Éstos son producto de la cristalización de los azúcares que contiene principalmente glucosa.

Se entiende tradicionalmente por miel al producto de la transformación del polen por las abejas y, dependiendo de la flor con la cual se alimentan, se obtienen mieles con diferentes sabores y aromas. Hay varios insectos productores de mieles, además de las abejas y avispas, por ejemplo, los pulgones, pero sus mieles son menos universales.

También se le asigna el nombre de miel al guarapo de caña que ha sido concentrado hasta lograr la consistencia de la miel; este producto cristaliza mucho más rápido por contener mayor cantidad de sacarosa. De hecho, la concentración del guarapo de caña es el proceso clave para la obtención del azúcar.



Se conoce como miel de palma a un concentrado de la savia de ciertas palmas, como la palmera canaria o la palmera chilena y, al igual que la miel de maple (arce), se obtiene la savia "sangrando" los árboles.

2.2. Disacáridos

Los disacáridos están constituidos por dos moléculas de monosacáridos iguales o diferentes; ellas se unen mediante la formación de *acetales*, que se generan cuando un hemiacetal se une a otra molécula de alcohol; es decir, en la formación de un disacárido, un grupo OH de una unidad de monosacárido forma el acetal con el carbono anomérico

de la otra. Análogamente, ocurre la formación de *cetales,* si el carbono anomérico es un hemicetal proveniente de una cetona.

Carbono anomérico

Hemiacetal *Alcohol* *Acetal*

El azúcar común o sacarosa es el disacárido más abundante, y contiene una molécula de glucosa y una de fructosa. La *maltosa* o azúcar de malta también es un disacárido, pero está formado por dos moléculas de glucosa; ambos disacáridos son descompuestos (se hidrolizan) por las enzimas durante la digestión, y producen las moléculas de glucosa y fructosa (la sacarosa) o de glucosa solamente en el caso de la maltosa. La *celobiosa* es otro disacárido, formado por dos moléculas de glucosa; sin embargo, este último no es atacado por las enzimas digestivas y, por tanto, no es directamente aprovechable como alimento. La razón de ello es la forma como se unen las moléculas de los monosacáridos*.

Otro disacárido, la lactosa (azúcar de la leche), está formado por glucosa y galactosa; es asimilable gracias a la enzima específica, la *lactasa*, capaz de hidrolizar las uniones galactosa-glucosa.

La concentración de la lactosa en la leche de vaca es alrededor de 4,8%, mientras que en la leche humana es del 7% y es la leche de mayor contenido de lactosa de todas las especies. La lactosa es bastante menos dulce que la sacarosa o que la glucosa.

* En la sacarosa y la maltosa la unión ocurre a través del anómero alfa de la glucosa. En la sacarosa, el anómero alfa de la glucosa se une con el anómero alfa de una molécula de fructosa, y en la maltosa se une con el carbono 4 de otra molécula de glucosa. En la celobiosa, la unión de la glucosa es a través del anómero beta. Las enzimas que dispone el ser humano sólo atacan las uniones del anómero alfa. Esta misma unión alfa se repite entre el carbono 1 y el carbono 4 de varias moléculas de glucosa cuando forman el *almidón* (un polisacárido), mientras que en la *celulosa,* otro polisacárido constituyente de la madera, la unión entre las moléculas de glucosa ocurre a través del anómero beta. Es por esto que el almidón es asimilable, pero no lo es la celulosa.

La unión entre unidades de carbohidratos o cuando un carbohidrato se une a otra molécula no carbohidrato, se conoce como *unión glicosídica.* Las uniones glicosídicas involucran los carbonos anoméricos.

Unión glicosídica

Glucosa – *Fructosa*

Sacarosa

Galactosa – *Glucosa*

Lactosa

Glucosa – *Glucosa*

Maltosa ----> Almidón

Glucosa – *Glucosa*

Celobiosa ----> Celulosa

El proceso industrial para la producción de azúcar (sacarosa) puede variar en cuanto al tipo de tratamiento a que se somete la melaza para su purificación y blanqueo. Primero se separan los sólidos del jugo de la caña (o de la remolacha), por métodos mecánicos a veces ayudados con cal o con dióxido de azufre, el cual, por ser reductor, minimiza las impurezas coloreadas y es una manera de blanquear el azúcar; sigue la evaporación y otra clarificación similar a la anterior, y luego de la filtración, la cristalización.



Hay diferentes tipos comerciales de azúcar basados en el color. El azúcar moreno se obtiene cuando el jugo no ha sido sometido a refinación, y contiene además de sacarosa (96-97%), minerales y una película de melaza que envuelve cada cristal y, como tiene más maltosa que el azúcar blanco, es más higroscópico y con sabor "malteado". El azúcar rubio ha sufrido un primer proceso de refinación y tiene mayor cantidad de sacarosa. El azúcar blanco y el extra blanco o refinado contienen 99,9% de sacarosa, se obtienen por refinación (cal, ácido fosfórico, entre otros) de los anteriores. En ese proceso, se pierden minerales y otros nutrientes complementarios. El papelón y la panela corresponden a la melaza concentrada y enfriada en moldes.

2.3. Los cambios químicos de los carbohidratos

Cuando comemos un pedazo de torta y apreciamos su dulzor, no nos detenemos a pensar en los ingredientes de la torta, o cómo los componentes originales en los ingredientes se han transformado durante la elaboración, o cómo cambiarán en nuestro organismo para ser asimilables o desechables. Refiriéndonos a la torta, y asociados a los carbohidratos, hay dos ingredientes fundamentales fácilmente reconocibles: la harina y el azúcar. Ya hemos establecido que el azúcar es un disacárido y, por su parte, la harina es un polisacárido: almidón. Ambos sufren transformaciones, bien sea en la etapa de cocción o durante la digestión. Vamos a ilustrar las transformaciones químicas más frecuentes, que no sólo ocurren para el caso de la torta, sino que son generales para mono y disacáridos, y que servirán para ilustrar mejor los polisacáridos y otros carbohidratos más complejos.

2.3.1. Reacciones de hidrólisis

Antes se indicó que los disacáridos se descomponen y producen las dos moléculas de monosacáridos con que se forman. Esta descomposición es una hidrólisis y puede provocarse con un ácido mineral diluido, o ser catalizada por una enzima. Las enzimas actúan de manera específica sobre un determinado tipo de enlace; por ejemplo, la enzima que específicamente hidroliza la sacarosa se conoce como *sacarasa* y la *maltasa* cataliza el rompimiento de la unión glucosa-glucosa de la maltosa. Para romper las uniones entre las moléculas de glucosa del almidón, se requiere de las *amilasas,* que específicamente hidrolizan las uniones alfa, y para romper las uniones beta de la celulosa, la enzima encargada es la *celulasa*. Esta enzima está presente en el sistema digestivo de rumiantes, por ello pueden obtener la glucosa a partir de la celulosa. El hombre no posee celulasa, por lo cual la celulosa que ingiere, no la puede aprovechar para obtener glucosa y pasa mayormente, sin cambio, a las heces.

Una condición fisiológica frecuente de la edad adulta es la suspensión de la producción de *lactasa*, la enzima capaz de hidrolizar la lactosa y se produce un desorden conocido como *intolerancia a la lactosa*. Esta alteración varía grandemente entre diferentes poblaciones, presentándose, por ejemplo, en un 3% en los daneses y hasta en un 97% en los tailandeses. En esta condición, la lactosa, al no hidrolizarse, permanece en el tracto intestinal y produce calambres y diarreas, aunque parte de la lactosa es metabolizada por la flora intestinal con la formación

de ácidos orgánicos y CO_2, que produce gran malestar. La leche *deslactosada* corresponde a un producto comercial en el cual la lactosa ha sido parcialmente hidrolizada mediante la enzima producida por *Kluyveromyces lactis*, una levadura que disminuye hasta un 80% el contenido de la lactosa en la leche pasteurizada. En la leche deslactosada, la lactosa ha sido reemplazada por glucosa y galactosa, que son sus componentes. Algunos productos lácteos (suero, yogur, etc.) se producen también deslactosados, empleando otros hongos no patógenos para el mismo fin.

La hidrólisis de la sacarosa produce el *azúcar invertido*, esto es: se invierte el signo de la rotación óptica (ver sección 2.1), ya que en la hidrólisis se forman cantidades equimolares de D-glucosa y D-fructosa, para la última, cuya rotación óptica de signo negativo es mayor que la rotación óptica de la D-glucosa de signo positivo, dando como promedio, el signo negativo para la rotación óptica de la mezcla, a diferencia de la sacarosa cuya rotación tiene signo positivo. La inversión de la sacarosa también puede ocurrir por vía enzimática, y las enzimas responsables son conocidas como *invertasas.*

Hidrólisis de la sacarosa

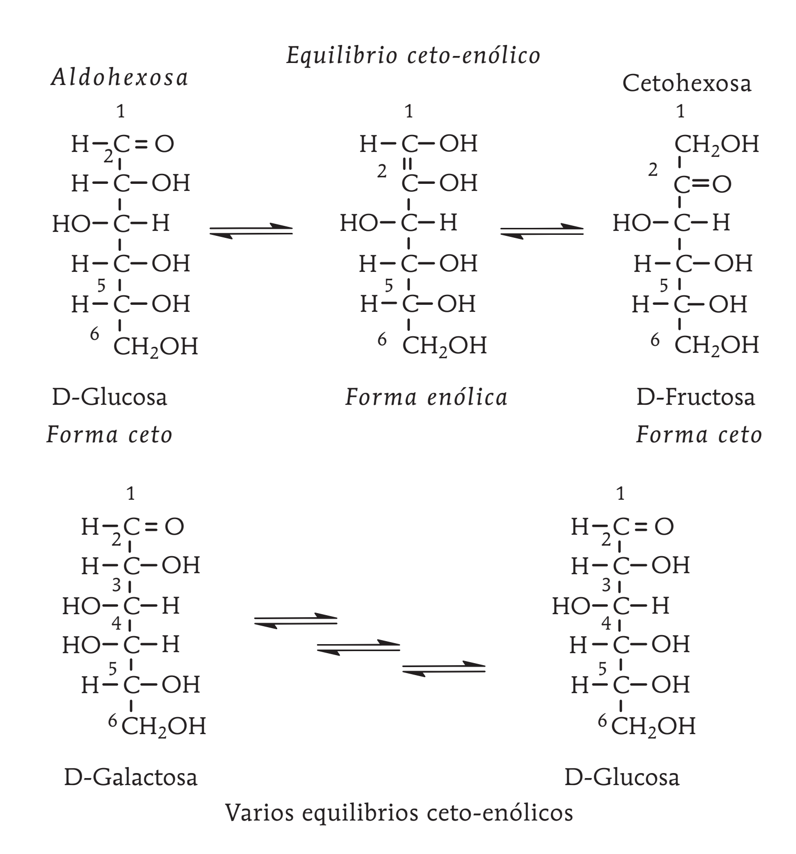
Glucosa, Fructosa — Sacarosa $[\alpha]_D = +65°$ $\xrightarrow{H_2O/H^+}$ D-Glucopiranosa $[\alpha]_D = +52{,}5°$ + D-Fructofuranosa $[\alpha]_D = -92°$

Valor final en agua $[\alpha]_D = -20°$
(azúcar invertido)

La sacarosa es cristalina, y esta cualidad impide obtener bombones suaves o caramelos blandos. Por su parte, la glucosa es higroscópica y esta característica es aprovechada para mantener la suavidad de los confites blandos con alto contenido de azúcar, o del chocolate. La invertasa hidroliza la sacarosa y esto se emplea para ablandar el relleno, inicialmente cristalino, de bombones después de su elaboración, gracias a la formación de la glucosa. Con este proceso se aprovecha, además, el mayor dulzor de la fructosa, que es otro producto de la hidrólisis.

2.3.2. Isomerizaciones

Se mencionó antes que las "formas abiertas" de los monosacáridos estaban en equilibrio con las "formas cíclicas", y ello produce un equilibrio entre las diferentes formas cíclicas. Otros equilibrios ocurren en estas moléculas, como en el caso de la isomerización fructosa/glucosa, que tiene lugar en el organismo y que hace posible la asimilación de la fructosa por medio de su transformación a glucosa*. El organismo sólo "reconoce" la glucosa para sus procesos metabólicos.



Varios equilibrios ceto-enólicos

* Estas transformaciones pertenecen a la clase de equilibrio ceto-enólico, por el cual un aldehído o una cetona o forma ceto se equilibra con un enol o forma enólica, que es una estructura que tiene un grupo OH unido a un carbono que está doblemente enlazado con otro átomo de carbono.

Otro caso es la isomerización galactosa/glucosa, y es así como la galactosa es aprovechada por el organismo. Cuando el organismo no dispone de las enzimas para esta isomerización, se puede presentar una enfermedad genética conocida como *galactosemia*, que se manifiesta poco después del nacimiento; en este caso, la transformación de la galactosa a glucosa no es posible y, a través de otras transformaciones de la galactosa, se acumulan productos tóxicos que conducen a retardo mental y físico, crecimiento anormal del hígado y bazo, producción de cataratas y muerte prematura.

2.3.3. Reacciones de óxido-reducción

Tanto los alcoholes como los aldehídos o cetonas son susceptibles a reacciones de oxidación; por su parte, los aldehídos y cetonas pueden reducirse hasta alcoholes y, por ser los carbohidratos polihidroxialdehídos (o polihidroxicetonas), su reducción conduce a una molécula polihidroxilada o *poliol.* El producto de reducción química o enzimática de la glucosa y de la fructosa es el *sorbitol,* que se presenta en la naturaleza en varias frutas y tiene uso como edulcorante artificial, como preservante, y como materia prima para varios productos industriales (ver capítulo VII).

CHO		CH_2OH
H–C–OH		H–C–OH
HO–C–H		HO–C–H
H–C–OH	*Reducción*	H–C–OH
H–C–OH	⟶	H–C–OH
CH_2OH		CH_2OH
D-Glucosa		D-Sorbitol

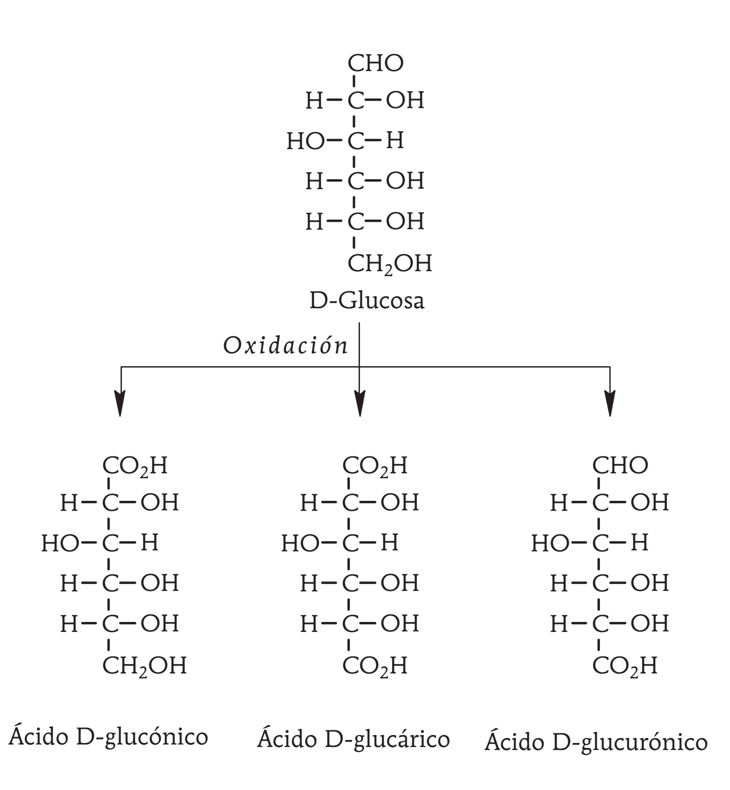
Por su parte, la oxidación ocurre con cierta facilidad para el grupo aldehído de las aldosas, como glucosa, que produce un ácido, pero las cetosas (fructosa) son más resistentes. El grupo aldehído es más sensible a la oxidación que un grupo OH, y bajo condiciones suaves (o bajo ciertas condiciones enzimáticas) su oxidación origina *ácidos aldónicos*. El ácido aldónico de la glucosa se conoce como ácido *glucónico.* Con frecuencia, el grupo COOH de un ácido aldónico reacciona con el grupo hidroxilo en el carbono 4 ó 5 y forman *ésteres internos* conocidos como *lactonas.* El ejemplo emblemático es la γ-*aldonolactona,* que se transforma por deshidrogenación en *ácido ascórbico* o *vitamina* C. Por esto, la vitamina C es un producto del metabolismo de los carbohidratos.

Ácido D-glucónico → γ-Aldonolactona ≡ ⇣ Ácido ascórbico (*Vitamina C*)

Los grupos alcohólicos también son susceptibles a la oxidación y, en condiciones más severas que las anteriores, originan *ácidos aldáricos*, moléculas en las cuales tanto el grupo aldehído como el carbono alcohólico terminal son ahora ácidos carboxílicos: la glucosa genera el ácido *glucárico,* la manosa, el ácido *manárico,* etc. El ácido glucárico se encuentra en frutas y vegetales (manzanas, coles de Bruselas) y en pequeñas cantidades en nuestro cuerpo, como la sal de calcio, y es usado por el organismo para potenciar la expulsión de contaminantes.

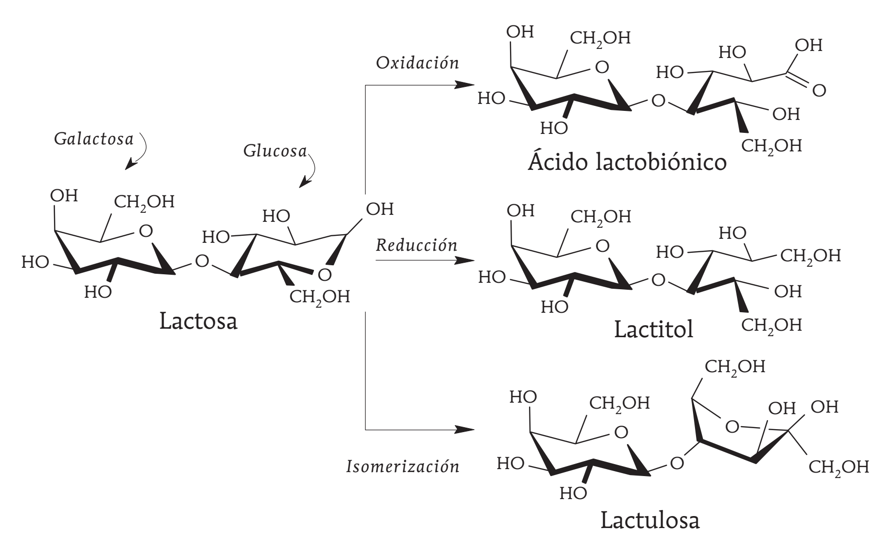
En la naturaleza, hay un grupo especialmente importante de ácidos en los cuales se mantiene intacto el grupo aldehído y se oxida el grupo alcohólico terminal, lo que origina *ácidos urónicos*; por ejemplo, los ácidos *glucurónico,* o el *galacturónico,* provenienes de la glucosa y de la galactosa, respectivamente, y que son los componentes de ciertos polisacáridos como las gomas vegetales: pectinas, alginatos, etc. (ver capítulo VIII). El ácido glucurónico cumple una acción fisiológica importante al actuar como desintoxicante de sustancias extrañas, por ejemplo, del ácido benzoico (usado como sal sódica en la preservación de alimentos) con el cual se combina para ser eliminado por la orina.

Por ser el grupo aldehído fácil de oxidar, es calificado de *grupo reductor* y aquellos azúcares que lo contienen (mono y disacáridos) son llamados *azúcares reductores.* Así, la maltosa, la celobiosa y la lactosa son reductores, porque en una de las unidades de monosacáridos que las conforman, tienen un grupo aldehído, aunque éste sea representado por el hemiacetal (ver página 38 y siguientes), recordando que el hemiacetal (forma cíclica) está en equilibrio con el aldehído (forma abierta).



Pero no todos los disacáridos son reductores: la sacarosa no es un azúcar reductor, pues ambos carbonos anoméricos de la fructosa y de la glucosa, que originalmente contienen el grupo C=O, están comprometidos en el enlace que forma el disacárido. La hidrólisis de la sacarosa produce glucosa y fructosa; la primera tiene un grupo aldehído, por tanto es reductora; y la fructosa se comporta como azúcar reductor gracias al equilibrio ceto/enólico, a través del cual la fructosa se convierte en glucosa (ver página 44).

Reacciones interesantes son las transformaciones de la lactosa en ácido lactobiónico y lactitol. La lactosa es un producto que se aísla industrialmente del suero de leche proveniente de la industria quesera. Los procesos de transformación de la lactosa incluyen la oxidación (formación del ácido lactobiónico) y reducción (formación del lactitol) de la unidad de glucosa en la lactosa. El lactitol se emplea como edulcorante de calorías reducidas, y el ácido lactobiónico, como ácido alimentario.



Análogamente, la lactulosa, otro producto derivado de la lactosa, se produce por isomerización a través de un equilibrio ceto/enólico de la unidad de glucosa a fructosa.



La lactulosa se utiliza en el tratamiento del estreñimiento sin presentar las contraindicaciones de los laxantes comunes, porque sus productos metabólicos aumentan la presión osmótica del contenido intestinal, facilitando el barrido fecal hacia el recto.

En la fórmula de la lactulosa se indica la estructura cíclica de la unidad de fructosa. Recordar que las formas cíclicas están en equilibrio con las estructuras abiertas a través de las cuales ocurre el equilibrio ceto/enólico.

2.3.4. Polimerizaciones

Los grupos aldehído y cetona son susceptibles a polimerizaciones, en especial cuando se calientan en medio ligeramente ácido o alcalino. Además, por tener grupos OH, los azúcares pueden deshidratarse, formando moléculas que contienen dobles enlaces C-C, que también son susceptibles a la polimerización. La combinación de estas reacciones es responsable de la formación del *caramelo* cuando se calienta el azúcar, especialmente en presencia de ácido cítrico, que cataliza la reacción de polimerización. El caramelo es un polímero sin estructura promedio definida, cuyo color se oscurece a medida que aumenta el grado de polimerización.

Una reacción de polimerización particularmente importante es la *reacción de Maillard.* Ésta es la responsable del color dorado de los productos de panadería, así como del agradable olor del pan recién horneado, o del no tan agradable olor del pan quemado. Ello depende del grado de polimerización que se alcanza cuando un carbohidrato (almidón) reacciona con una proteína. Por eso, para lograr los colores dorados de ciertos panes y galletas, éstos son barnizados, antes del horneado, con clara de huevo que proporciona una cantidad adicional de proteínas a las que presenta la harina misma.

La reacción de Maillard es bastante compleja, comprende varias reacciones que conducen a los compuestos coloreados: las *melanoidinas*, por lo que se la conoce como “pardeamiento de Maillard”. La reacción inicial ocurre entre el grupo aldehído de un azúcar y el grupo amino de un aminoácido, constituyente de una proteína. Esto produce una *glucosilamina* que inicia la cadena de reacciones, las primeras indicadas en la figura, a través de las cuales se originan tanto los compuestos responsables del olor

Reacción de Maillard

Azúcar + *Aminoácido* → (*Calor*) *Glucosilamina*

Otras sustancias + *Furfural*

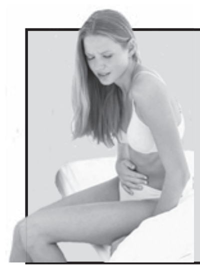
Melanoidinas

como el *furfural* y otras moléculas pequeñas, junto con los polímeros, responsables del color. No hay una estructura única para las melanoidinas; se trata de una mezcla de polímeros, en la cual están presentes las estructuras cíclicas como la del furano, de las pirazinas y otras.

2.4. Oligosacáridos

Es frecuente incluir los disacáridos entre el grupo de oligosacáridos; sin embargo, aparte de los disacáridos, los sacáridos más representativos en los alimentos son los *polisacáridos.* Los oligosacáridos (de hasta diez unidades de monosacáridos) son más escasos. Tal vez la excepción es la *rafinosa,* un trisacárido presente en la remolacha, que acompaña a la sacarosa la cual se obtiene como azúcar de remolacha. La rafinosa es menos abundante en la caña de azúcar, su presencia reduce el rendimiento del proceso de obtención industrial del azúcar al inhibir la cristalización de la sacarosa. La rafinosa se encuentra principalmente en las leguminosas, tales como soya, frijoles, garbanzos, maníes, arvejas, habas, y en algunos cereales, pero en todo caso, su contenido es pequeño. La rafinosa está constituida por una unidad de galactosa, una de glucosa y una de fructosa, como se indica en la figura.

Rafinosa

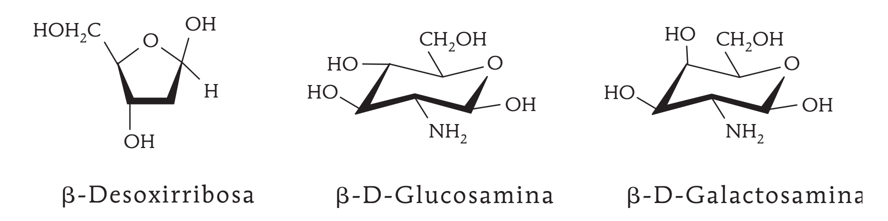


La rafinosa puede causar flatulencia en el ser humano cuando no está presente la α-galactosidasa, que es la enzima que hidroliza las uniones donde interviene la galactosa. Toda vez que estos carbohidratos no son digeribles a nivel estomacal, llegan completos al íleon y al colon, donde la flora intestinal normal los descompone en sus monosacáridos, que a su vez son fermentados anaeróbicamente para generar anhídrido carbónico y algo de metano.

2.5. Azúcares modificados

Otras modificaciones pueden ocurrir en azúcares naturales y entre ellas, las más representativas son los *desoxiazúcares*, en los cuales falta uno o más grupos OH en la molécula. El ejemplo más emblemático es la *desoxirribosa,* en la cual falta un OH en el carbono 2. La desoxirribosa es el azúcar del ADN. Otros desoxiazúcares están formando parte de sustancias como el digital *digitoxina*, una sustancia cardiotónica. Hay un grupo de moléculas provenientes de la natualeza, conocidas como *glicósidos*,* en los cuales uno o más azúcares (no necesariamente desoxiazúcares) están unidos a moléculas de diferente naturaleza (la digitoxina está en este grupo). De estas moléculas, se encuentran varios ejemplos que están presentes en los alimentos, como son los *flavonoides,* reconocidos como antioxidantes naturales en algunos edulcorantes, en colorantes alimentarios, en principios cianogénicos, etc., que serán mencionados a lo largo de las varias secciones.

Los *aminoazúcares* son aquellos en los que un grupo *hidroxilo* (OH), que no forma parte de la unión hemiacetálica (es decir el OH *no glicosídico*), ha sido sustituido por un grupo *amino* (NH_2); los representantes más importantes son la D-glucosamina y la D-galactosamina (representadas en la siguiente figura), ambos formando parte de polisacáridos. La glucosamina es utilizada para mantener en buen funcionamiento las articulaciones. La N-metilglucosamina es parte constitutiva del conocido antibiótico *estreptomicina.*



* Es frecuente la confusión entre los términos glicósido y glucósido: el primero no discrimina a cuál azúcar se refiere, mientras que glucósido indica que el azúcar es glucosa; así habrán manósidos (si el azúcar es manosa), galactósidos (si es galactosa), etc. Lo mismo se aplica al término glicosídico.

2.6. Polisacáridos

Desde el punto de vista funcional, hay dos clases de polisacáridos: aquellos que cumplen una función estructural, como la celulosa y la hemicelulosa, y los que sirven como reserva energética: el almidón en el reino vegetal y el glucógeno en el reino animal; todos éstos son polímeros de la glucosa. Algunos polisacáridos son polímeros mixtos, que pueden contener o estar formados por ácidos urónicos o aminoazúcares. Las uniones glicosídicas mantienen unidos los monosacáridos y pueden originar estructuras lineales, y frecuentemente ramificadas, si sobre una misma unidad de monosacárido hay más de una unión glicosídica. Estos polisacáridos mixtos son característicos de las gomas vegetales. Revisaremos los más significativos.

2.6.1. Almidón y glucógeno

Tal como se mencionara para la maltosa, el almidón está constituido por enlaces entre anómeros alfa. Es una mezcla de amilosa y amilopectina. La amilosa es un polímero lineal de unidades de α-D-glucosa que puede tener más de cinco mil unidades y representa, en promedio, un 20% en peso del almidón. El peso molecular de la amilosa se calcula entre seiscientos mil y un millón. La cadena adopta arreglos helicoidales, cuya hélice se repite cada seis unidades del monómero. La amilopectina es una amilosa compleja, ramificada, que representa generalmente el 80% del peso del almidón. Las ramificaciones se establecen cada 20-30 unidades de monómeros e involucran el OH en C6, mediante enlaces glicosídicos α(1,6)*.

Aunque la cadena de amilosa es prácticamente lineal, cada varios centenares de unidades de glucosa se encuentran ramificaciones análogas a la amilopectina. En la amilopectina, las ramificaciones están a su vez ramificadas, formando una estructura fractal alrededor de una cadena central. Como resultado, se forman moléculas enormes con peso molecular entre diez y doscientos millones. En ciertos almidones, como el proveniente de la papa, se pueden encontrar algunos ésteres fosfatos en la porción de amilopectina.

* Para identificar las uniones glicosídicas, se indica la orientación del oxígeno anomérico como α o β, según el caso, y entre paréntesis y seguido, el número del carbono al cual éste pertenece (1 en aldosas, como la glucosa; o 2 en cetosas, como en la fructosa), y a continuación el número del carbono de la segunda unidad que forma el enlace. Así, para el almidón, las uniones entre las moléculas de glucosa se identifican como α(1,4) y en la celulosa como β(1,4).

Estructuras modelo del almidón

Amilosa

Amilopectina

El *glucógeno* es el polisacárido de almacenamiento de glucosa en animales y se encuentra principalmente en el hígado y en el músculo esquelético. Su estructura es similar a la amilopectina, pero las ramificaciones son más abundantes, lo que aumenta su solubilidad en agua y facilita tanto la velocidad de síntesis como la de degradación del glucógeno que puede contener hasta ciento veinte mil unidades de glucosa. La hidrólisis del glucógeno en el hígado está regulada por la hormona glucagón y la glucosa pasa a la sangre donde es transportada a los diferentes órganos.

En el almidón, la forma y el tamaño de los gránulos, así como la proporción de amilosa y amilopectina dependen del vegetal, de la porción anatómica donde se encuentra, e inclusive del cultivar. En algunos almidones de maíz, la concentración de amilosa puede llegar hasta el 70% y hay algunos almidones constituidos casi exclusivamente por amilopectina, que se conocen como *céreos*.

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría, sólo absorben agua y se hinchan, como por ejemplo se observa al remojar las caraotas.

Los carbohidratos determinan el comportamiento de las legumbres durante la cocción: es decir, la absorción de agua, la contextura del grano cocinado: suavidad, textura: harinosa o grasosa, elasticidad y suavidad del hollejo que envuelve la semilla, dependen fundamentalmente de la pectina, otro polisacárido, contenido en ellos, etc.

Cuando una suspensión de almidón se calienta, ocurre la *gelatinización:* se forma un *gel*, conocido coloquialmente como *engrudo*.

La gelatinización total se produce normalmente dentro de un intervalo más o menos amplio de temperatura (60-80 ºC), y se debe principalmente a la retención de agua dentro de la masa de la amilopectina.



Las propiedades reológicas del almidón dependen de la proporción de amilosa y amilopectina: los almidones céreos, como el del maíz, producen geles traslúcidos, pero el del arroz forma geles opacos; comparar, por ejemplo, el aspecto de una natilla de maicena con una crema de arroz.

Cuando se suspende el almidón en agua, la estructura cristalina de las moléculas de amilosa y amilopectina en los gránulos de almidón se pierde, y éstas se hidratan (intercalan agua entre las moléculas), y al calentar se forma el gel. Durante la formación del gel, las moléculas de amilosa y amilopectina están dispersas, pero al enfriar las porciones lineales de ambas moléculas se colocan paralelamente y se mantienen unidas por la formación de puentes de hidrógeno, en un proceso análogo a la formación de las fibras de celulosa (ver página 57). Si el agua retenida es expulsada fuera de la red del gel, proceso que se conoce como *sinéresis,* se separan la fase sólida (cristales de amilosa y de amilopectina) y la fase líquida (agua). Este cambio se conoce como *retrodegradación del almidón.*



El fenómeno de sinéresis puede observarse en la vida cotidiana en las cremas de pastelería, yogures, salsas y purés, que, cuando son dejados en reposo por cierto tiempo, se produce la separación de un líquido. Este líquido es el agua que estaba atrapada en el gel.

Se pensaba que todo el almidón ingerido era asimilable, pero hay una fracción que no se hidroliza y, por tanto, no se asimila durante todo el proceso de la digestión; éste constituye una porción variable en la dieta y se conoce como *almidón resistente.* En la papa, este almidón resistente es aproximadamente el 20% del almidón total. Su proporción disminuye cuando los alimentos se someten a tratamiento térmico, que parcialmente rompe las cadenas largas, facilita la incorporación de agua en la masa de almidón y, por tanto, su hidrólisis.

Hay varias modificaciones de almidones que incluyen la pregelatinización, la fosfatación, la esterificación y otras transformaciones que se emplean para obtener almidones destinados a ciertas aplicaciones

industriales particulares. Por ejemplo, los almidones pregelatinizados son solubles en frío y se destinan a alimentos procesados en frío o alimentos instantáneos. En los almidones *fosfatados*, el grupo fosfato se une simultáneamente a dos cadenas a través de grupos ésteres y este entrecruzamiento produce polímeros más rígidos que retienen mejor el agua cuando ocurre la gelatinización, y por esta razón los geles son más estables y con menor sinéresis.

Grupo acetato

Almidón acetilado

Grupo fosfato

Almidón fosfatado

Otras modificaciones incluyen la esterificación* con ácidos orgánicos, como el acético que produce almidones acetilados; en ellos, la temperatura de gelatinización disminuye: se forman geles más rígidos a temperaturas más bajas que para el almidón nativo. Los almidones acetilados son utilizados, entre otros, como estabilizantes de la mayonesa. La acetilación ocurre principalmente en los grupos CH_2OH de las unidades de glucosa.

Se han logrado muchas otras modificaciones que incluyen tanto ésteres de ácidos orgánicos pequeños y ácidos grasos, éteres, oxidaciones, y derivados amoniacales, para aplicaciones específicas que van más allá de la industria alimentaria.

2.6.2. Dextrinas

Por calentamiento con ácido, el almidón se hidroliza hasta su monómero: la glucosa, pero bajo condiciones controladas, o por vía enzimática, es posible obtener almidones más pequeños y más ramificados

***** El término *esterificación* se asigna a la formación de un éster cuando reacciona un alcohol con un ácido, de modo que, en un almidón acetilado, uno o varios OH del almidón nativo son ahora acetatos.

conocidos como *dextrinas.* Las dextrinas son polisacáridos, cuya estructura, número de unidades y ramificaciones dependen tanto de la composición del almidón de origen como del método de hidrólisis. Los procesos de dextrinización incluyen el rompimiento de las cadenas originales y la recombinación de las cadenas pequeñas que se forman en la hidrólisis. Estas recombinaciones dan lugar a productos más ramificados y, por tanto, con mejores propiedades de cohesión y geles más estables. Las dextrinas se emplean principalmente como pegamentos, aunque algunas (las maltodextrinas con un alto contenido de maltosa) se emplean como rellenos y endulzantes en alimentos elaborados.

Hidrólisis controlada del almidón

Dextrina

Una variante son las *ciclodextrinas,* que se obtienen principalmente por acción enzimática de microorganismos del género *Leuconostoc.* Las ciclodextrinas son oligosacáridos de seis a diez moléculas de glucosa unidas como en el almidón, y que están formando un ciclo, cuyo tamaño es tal, que aloja en su cavidad otras moléculas como algunos fármacos, y de esta manera los fármacos pueden ser transportados por la ciclodextrina hasta el lugar de su acción. Otras aplicaciones de las ciclodextrinas son la encapsulación de aceites esenciales, de materiales colorantes, de materiales sensibles al oxígeno, etc., utilizados en la industria alimentaria y cosmética.

2.6.3. Celulosa

La celulosa es un polímero de glucosa, cuyas unidades se unen por enlaces β(1,4) como en la celobiosa. Forma parte importante de la pared celular de los vegetales y es el polisacárido más abundante en la naturaleza, constituido por más de tres mil unidades de glucosa.

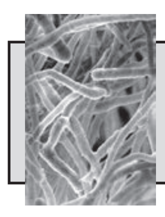
La celulosa tiene una estructura lineal, y entre los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa que constituyen las cadenas, se forman *puentes de hidrógeno**, algunos indicados en la figura, que originan una estructura de fibras paralelas, compacta, impenetrable al agua y, por ello, insoluble y que constituyen una parte de la pared celular de las células vegetales.

Celulosa

Puentes de hidrógeno

El ser humano no sintetiza la enzima *celulasa,* requerida para romper las unidades de β-glucosa, por lo que la celulosa no puede ser metabolizada por el hombre, pero los rumiantes, gracias a ciertos microorganismos en su tracto intestinal, cuentan con esta enzima y, por tanto, pueden aprovechar la celulosa como fuente de alimento.

***** Los puentes de hidrógeno son asociaciones donde el núcleo del átomo de hidrógeno (protón) está atraído simultáneamente por dos átomos electronegativos, como oxígeno o nitrógeno. La formación de puentes de hidrógeno es responsable del "elevado" punto de ebullición del agua, considerando que la molécula de agua está formada por dos gases, el oxígeno y el hidrógeno.



Algunos microorganismos que no forman parte de la flora intestinal, como el hongo *Trichoderma reesei*, son capaces de hidrolizar la celulosa, por lo que revisten gran importancia ecológica y económica al poder emplearse en el reciclaje de papel, cartón y madera.

En sentido estricto, la celulosa no es un nutriente, ya que no participa de los procesos metabólicos. Sin embargo, es aprovechada en la alimentación humana como *fibra alimentaria* (ver página 61).

Además de servir como fibra alimentaria, la celulosa es un poderoso aliado en el campo de aditivos alimentarios. De ella, se obtiene la *celulosa microcristalina,* por hidrólisis ácida parcial que afecta las regiones amorfas de la fibra liberando partículas cristalinas, insolubles en agua y utilizadas como "carga" o "relleno" en alimentos bajos en calorías.

Las *gomas de celulosa* son derivados de celulosa, en los cuales, por síntesis química, se han introducido cadenas laterales que impiden la organización de la estructura compacta de la celulosa y, por ello, pueden alojar agua en su masa no organizada y generar coloides, cuyas propiedades son aprovechadas como espesantes o viscosantes. De especial aplicación en alimentos es la *carboximetilcelulosa* que es usada como estabilizante de emulsiones en productos lácteos, especialmente helados, cremas y natas, gracias a su asociación con las proteínas la leche.

La carboximetilcelulosa se prepara a partir de la celulosa y ácido monocloroacético; el producto es la sal sódica del ácido carboxílico que forma parte de la cadena lateral introducida en la reacción, lo cual le confiere la solubilidad en agua. Por supuesto, tal solubilidad aumenta a medida que incrementa el número de grupos carboxilato. Existen varios derivados análogos, pero su empleo está dirigido a usos diferentes de los alimentarios.

Aunque la primera aplicación alimentaria de la carboximetilcelulosa tuvo origen en la escasez de gelatina para la fabricación de helados, después de la Segunda Guerra Mundial, a mediados de los años cincuenta, se amplió su utilización a textiles, detergentes, adhesivos, cementos, productos farmacéuticos y cosméticos.

Celulosa

1. NaOH
2. $ClCH_2CO_2H$
3. NaOH

Grupo carboximetil (Sal sódica)

CH_2CO_2Na

Carboximetilcelulosa

2.6.4. Otros polisacáridos

Las *hemicelulosas* son polisacáridos de las paredes celulares de plantas superiores, se encuentran junto con la lignina y están rodeadas de fibras de celulosa. La estructura de la hemicelulosa no es uniforme: está constituida por diversos azúcares y su composición varía entre las diferentes especies vegetales y aun, entre las distintas partes de la planta. Suelen clasificarse de acuerdo con el azúcar predominante en la cadena principal del polímero. Así, habrá polímeros de xilosa denominados *xilanos*, los más abundantes; *galactanos* (polímero de galactosa); *glucanos* (polímeros de glucosa), etc. Las cadenas son ramificadas con otros azúcares. Los xilanos son la fuente de obtención del xilitol: un poliol utilizado como edulcorante bajo en calorías, además de aprovecharlo como emulsificante e hidratante.

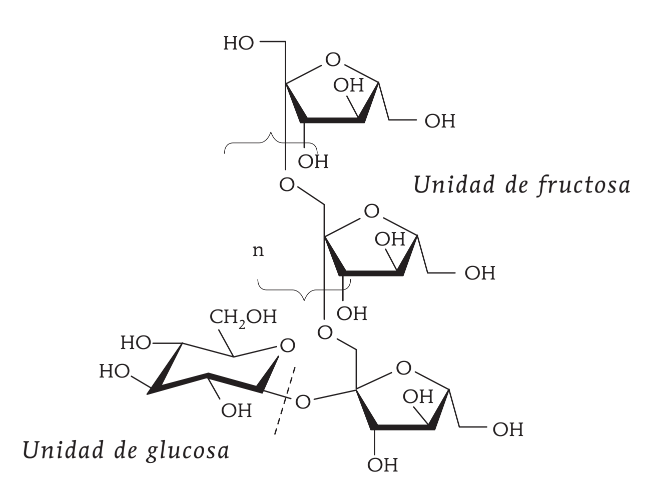
Las *inulinas* naturales más abundantes son polímeros constituidos principalmente por sesenta a cien unidades de fructosa, unidas entre sí por enlaces $\beta(2,1)$. La inulinas se encuentran en cierta abundancia en varias plantas, algunas usadas directamente en la alimentación: ñame, ajo, ajo porro, chicoria, etc., y otras especies vegetales usadas como base industrial, por ejemplo, el agave, a través de cuya fermentación se obtiene el mezcal y el tequila.

Los miembros más sencillos de la familia tienen sabor moderadamente dulce; los más complejos pueden servir como sucedáneos de harinas; y por su parte, los intermedios, por tener textura y palatabilidad

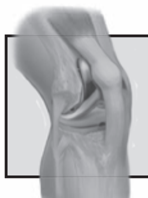
similar a las grasas, se usan para reemplazarlas parcialmente en alimentos bajos en calorías.

Poseen típicamente moléculas de glucosa en los extremos de las cadenas de unidades de fructosa. La hidrólisis parcial de las inulinas produce *fructoligosacáridos* (FOS). Las inulinas no son degradadas por la ptialina (de la saliva) o la amilasa, presentes en la secreción pancreática, y como resultado, atraviesan la mayor parte del tracto digestivo prácticamente sin cambios. En el colon, gracias a la flora intestinal, comienza el proceso de degradación con la producción de dióxido de carbono, hidrógeno y metano, que pueden provocar flatulencia y molestias intestinales, como ocurre con otros polisacáridos no metabolizables por el organismo humano.

Modelo de inulina



Los *mucopolisacáridos* forman un grupo de sustancias con un alto contenido de aminoazúcares, principalmente galactosamina, y ácidos urónicos, que están covalentemente unidos a una molécula de proteína. El conjunto se conoce como *protoglucanos* y forman parte de los elementos estructurales de huesos, elastina y colágeno.



Los mucopolisacáridos evitan el desgaste articular proporcionando elasticidad y lubricación a los cartílagos de las articulaciones. Las vísceras, las patas y otras partes del ganado de poco consumo en la dieta humana actual, tienen alto contenido de mucopolisacáridos.

Otro polímero de ácidos urónicos y glucosamina es el anticoagulante *heparina*. Los poliaminoazúcares, como *la quitina*, forman la estructura del caparazón de crustáceos e insectos.

De especial importancia resultan las pectinas, que son un grupo de polisacáridos con restos de ácidos urónicos, cuya habilidad para gelificar se aprovecha en la preparación de mermeladas y gelatinas de frutas (ver capítulo VIII).

3. Fibras alimentarias

Son un conjunto de polisacáridos: celulosa y hemicelulosa, inulinas, algunos almidones, oligosacáridos, gomas y mucílagos, además de lignina, que es un polímero de polifenoles y sustancias análogas. Su función fisiológica es la de estimular la peristalsis intestinal.

La idea de que los granos se digieren con dificultad proviene de la lenta asimilación de sus carbohidratos, lo que origina los síntomas de una mala digestión: formación de gases y dilatación del intestino grueso. La causa es la fermentación lenta de los azúcares no digeribles: hidratos de carbono complejos, almidón resistente y fibra que, en personas sensibles, se acentúa por el alto contenido de proteínas de las legumbres.

La flora intestinal puede descomponer parcialmente la fibra y transformarla en diversos compuestos químicos: gases (hidrógeno, dióxido de carbono y metano) y ácidos orgánicos pequeños (acético, propiónico y butírico) que entran en los procesos metabólicos. Pero la concentración de éstos puede alcanzar efectos adversos al producir flatulencia, meteorismo, distensión y dolor abdominales, como se indicó antes.

La capacidad para absorber agua determina dos tipos de fibras: las *solubles*, inulina, y otros FOS, pectinas, gomas, que son capaces de formar geles viscosos; predominan en las legumbres, en los cereales (avena y cebada) y en algunas frutas. Las fibras solubles aceleran el tránsito intestinal, incrementan el volumen de las heces, provocan la disminución en la absorción de glucosa, lípidos y aminoácidos y, al disminuir la velocidad de vaciamiento gástrico, prolongan la sensación de saciedad.

Las fibras *insolubles* están integradas por celulosa, hemicelulosa, lignina y almidón resistente, que retienen poca agua y se hinchan poco; se encuentran en el salvado de trigo, granos enteros y algunas verduras. Su

principal efecto es el de incrementar el volumen de las heces y disminuir su consistencia, lo que previene el estreñimiento.

La mayoría de los alimentos tienen una mezcla de ambos tipos de fibra. Por ejemplo, el contenido promedio de fibra soluble en las arvejas representa el 50% del total de fibras, mientras que en las manzanas es del 30%.

A diario, se incrementa la propaganda que favorece el consumo de fibras dietéticas, pero sin desmerecer su importancia, el control de su ingesta es fundamental para evitar efectos adversos.

Referencias

1. M.M. Jones, J.T. Netterville, D.O. Johnston y J. Word, “Chemistry, man and society”, WB Saunders Co., 1972, ISBN 0-7216-5219-0.
2. P.M. Dewick, “Medicinal natural products”, John Whiley & Sons, LTD, 2001, ISBN 0-471-49461-3.
3. A.L. Lehninger, “Bioquímica”, Omega, S.A., Barcelona, 1981, ISBN 84-2u82-0211-7.
4. J. Laguna y E. Piña, “Bioquímica”, Salvat, México, 1990, ISBN 070-611-048-8.
5. D. Marcano y L. Cortés, “Fundamentos de Química Orgánica”, Ediciones del Vicerrectorado Académico, UCV, 1998, ISBN 980-075037-8.
6. F. Saura-Calixto, A. García-Alonso Goñi y L. Bravo, “In vitro determination of the indigestible fraction in foods: An alternative to dietary fiber analysis”, *J. Agric. Food. Chem.*, **48**, 3342-7, 2000.
7. N.G. Asp, J.M.M. van Amelsvoort y J.G.A.J. Hautvast, “Nutricional implications of resistant starch”, *Nutr. Res. Rev.,* **9**, 1-31, 1996.
8. I.M Björck, Y. Granfeldt, H. Liljeberg, J. Tovar y N.G. Asp, “Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates”, *Am. J. Clin. Nutr.,* **59**, 699S-705S, 1994.
9. S. de Gennaro, G.G. Birch, S.A. Parker y B. Stancher, “Studies on the physicochemical properties of inulin and inulin oligomers”, *Food Chemistry,* **68**, 179-183, 2000.
10. L. Holloway, S. Moynihan, S.A. Abrams, K. Kent, A.R. Hsu y A.L. Friedlander, “Effects of oligofructose-enriched inulin on intestinal absorption of calcium and magnesium and bone turnover markers in postmenopausal women”, *British Journal of Nutrition,* **97**(2), 365-372, 2007.
11. J. van Loo, P. Coussement, L. de Leenheer, H. Hoebregs y G. Smits, “On the presence of inulin and oligofructose as natural ingredients in the western diet”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition,* **35**(6), 525-552, 1995.

Capítulo III Lípidos



1. Introducción

La denominación de lípidos se refiere a un conjunto de moléculas muy diversas desde el punto de vista estructural, que se aíslan de materiales biológicos mediante la extracción con disolventes orgánicos no polares, como cloroformo, éter, etc.

Los lípidos son importantes alimentos por su carácter de reserva energética. Estas sustancias tienen en común su particular insolubilidad en solventes polares como el agua. Aunque los hidrocarburos y varias otras clases de compuestos comparten la característica de su insolubilidad en agua, no entran en el grupo de los lípidos. A diferencia de los carbohidratos o de las proteínas, no tienen un solo grupo químico que los identifiquen y por esta razón se los clasifica en:

1. Ácidos grasos (saturados e insaturados)
2. Glicéridos (ésteres de ácidos grasos y glicerol)
3. Lípidos no glicéridos (esteroides y ceras, además de sustancias colorantes: carotenoides, vitaminas, etc.)
4. Lípidos complejos (lipoproteínas, glicolípidos, esfingolípidos).

Los cuatro grupos forman parte de las grasas que ingerimos, participan en los procesos metabólicos, o son integrantes de la estructura de los animales. Las grasas cumplen varias funciones: constituyen una verdadera reserva energética, ya que aportan 9 kcal (kilocalorías) por gramo; forman parte de todas las membranas celulares y de la vaina de mielina de los nervios, actúan como aislantes, sirven de transporte a las proteínas liposolubles y proporcionan sabor y textura a los alimentos.

Podemos, sin embargo, agrupar los lípidos de acuerdo a su abundancia en las grasas. Los mayoritarios son glicéridos totales y parciales, ácidos grasos y fosfolípidos, mientras que entre los componentes minoritarios tenemos esteroles, tocoferoles, alcoholes grasos, pigmentos, hidrocarburos y ceras. Estos componentes minoritarios se agrupan en la fracción de los *insaponificables*, ya que por no ser ésteres (a excepción de las ceras) no se modifican (no se hidrolizan) por tratamiento alcalino (ver sección glicéridos), mientras que los componentes mayoritarios, glicéridos y fosfolípidos, están en el grupo de los *saponificables,* es decir se hidrolizan en medio alcalino. El término *saponificable* es una manera tradicional de identificar un compuesto que puede descomponerse por *saponificación:* es decir, es un proceso por el cual se forma un jabón (ver página 85).

Las grasas que se aíslan están, además, acompañadas de contaminantes como humedad, proteínas, compuestos derivados del benceno, carbohidratos, toxinas, metales y productos de transformación, originados en el procesamiento de las grasas.

2. Ácidos grasos

Aunque los ácidos grasos se encuentran en cantidades muy grandes como componentes de los lípidos en las células de los tejidos, en estado libre sólo aparecen como trazas. Hay más de cien clases de ácidos grasos en animales, plantas y microorganismos. Todos poseen un cadena hidrocarbonada larga, generalmente lineal, que puede ser saturada o insaturada, con un grupo carboxilo terminal. Los más abundantes tienen entre doce y veinticuatro átomos de carbono; este número suele ser par, porque su *bioformación*, es decir la manera como se sintetizan en la naturaleza, ocurre mediante la adición sucesiva de dos unidades de carbono (unidades de ácido acético). Los ácidos grasos con un número impar de átomos de carbono sólo están presentes en cantidades apreciables en organismos marinos e insectos.

Algunos ácidos grasos de bajo peso molecular (con menos de doce átomos de carbono) también están presentes en las grasas de consumo frecuente y, por ser más volátiles, son los responsables de los olores característicos de éstas.

Los ácidos grasos saturados son sólidos a temperatura ambiente, pero la presencia de dobles enlaces entre átomos de carbono disminuye el punto de fusión, porque reduce la linealidad de las cadenas carbonadas y con ello las interacciones, que sin implicar enlaces entre las cadenas, se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals (ver nota al pie de la página 248). En consecuencia, el empaquetamiento de la red cristalina es menor en los ácidos insaturados y se requiere de menor energía para que fundan. En general, los ácidos grasos insaturados predominan en las grasas de las plantas superiores, y principalmente responden a isómeros *cis* (los sustituyentes iguales o análogos sobre el doble enlace están del mismo lado). En la tabla 1 se registran los ácidos grasos saturados e insaturados más comunes.

Tabla 1. Ácidos grasos más comunes

Nombre común	Fórmula
Caprílico	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$
Cáprico	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$
Láurico	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$
Mirístico	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$
Palmítico	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$
Esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$
Araquídico	$CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$
Palmitoleico	$CH_3(CH_2)_5CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$
Oleico	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$
Linoleico	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$
α-Linolénico	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7CO_2H$
γ-Linolénico	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_4CO_2H$
Araquidónico	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_3CO_2H$

La fórmula estructural de los ácidos grasos se representa a con rayas que simbolizan los enlaces carbono-carbono simples (—) y dobles (=).

En la representación zigzag, los vértices ubican la posición de los átomos de carbono, se obvian los hidrógenos y se indica el grupo carboxilato, como se ilustra. Esta representación, mucho más sencilla, se adoptará a continuación.

Grupo CH_3 *Grupo CH_2* *Grupo carboxilato* O OH

Ácido palmítico $C_{15}H_{31}CO_2H$

Doble enlace cis O OH

Ácido palmitoleico $C_{15}H_{29}CO_2H$

Para identificar los ácidos grasos, se acostumbra escribir el número de átomos de carbono seguido por dos puntos y el número de dobles enlaces; la localización de los mismos se indica nombrando entre paréntesis el primer carbono, contando a partir del extremo carboxílico al que se le asigna la posición 1; cuando hay más de un doble enlace, sus posiciones se indican entre paréntesis, con los numerales donde comienzan los dobles enlaces. La geometría *cis* (hidrógenos del mismo lado del doble enlace) o *trans* (hidrógenos de lados opuestos) de los dobles enlaces también se señalan en el paréntesis con las letras c y t, respectivamente. Así, el ácido oleico se designa como 18:1(9c), el ácido linoleico será 18:2(9c,12c) y el ácido α-linolénico como 18:3(9c,12c,15c); el ácido esteárico (saturado: no tiene dobles enlaces C=C) será 18:0.

O 1 OH

Ácido esteárico 18:0

9 O 1 OH

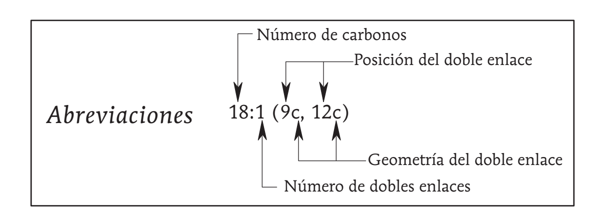
Ácido oleico 18:1 (9c)

1 ω6 12 9 O 1 OH

Ácido linoleico 18:2 (9c, 12c) [ω6]

1 ω3 15 12 9 O 1 OH

α-Ácido linolénico 18:3 (9c, 12c, 15c) [ω3]



La manera más comercial de presentar los ácidos grasos insaturados toma en cuenta la numeración por el extremo opuesto al grupo carboxilato, es decir por el grupo CH_3, llamado carbono ω. Un ácido graso ω-3 será el que tenga su primer doble enlace entre los carbonos 3 y 4, contados a partir del CH_3. Así, el ácido linoleico: 18:2(9c,12c) y el γ-linolénico: 18:3(6c,9c,12c) serán ω-6, mientras que el α-linolénico es un ω-3. Esta última nomenclatura no toma en cuenta el número de átomos que conforman la cadena, ni el número ni la geometría de los dobles enlaces.

En los animales, incluyendo al hombre, las proteínas y los azúcares ingeridos son transformados en ácidos grasos y su exceso se almacena en forma de triglicéridos, constituyentes principales de la grasa corporal. No todos los ácidos grasos son indispensables para promover los mecanismos de crecimiento y defensa del organismo, y aquellos que cumplen esta función son conocidos como ácidos grasos esenciales y son los ácidos grasos con más de un doble enlace o poli-insaturados, como el linoleico y los linolénicos: ω-3 y ω-6. El funcionamiento celular depende de la ingesta equilibrada de estos dos grupos. Estos ácidos no son sintetizados por el organismo, por lo cual deben incorporarse a través de la dieta: son abundantes en el aceite de pescado. Otros ácidos ω-3 son el eicosapentaenoico (EPA): 20:5(5c,8c,11c,14c,17c) y docosahexaenoico (DHA) 22:6(4c,7c,10c,13c,16c,19c). Los ácidos linoleico y linolénicos son los precursores de un conjunto de moléculas, las prostaglandinas, que actúan en diversidad de tejidos y están asociadas a fenómenos de coagulación, presión arterial, secreción gástrica, respuesta inflamatoria, actividad neuronal, entre otros.

La distribución de los ácidos grasos y su tipo son típicos de ciertas grasas. Es así como las grasas de origen animal se las ha clasificado en *lácteas* y *cárnicas*, tomando en cuenta la abundancia y la frecuencia de aparición de ciertos ácidos grasos que constituyen sus glicéridos. En las *lácteas* abundan los ácidos oleico (30-40%), palmítico (23-25%), esteárico (10-15%) y ácidos saturados de C4-C12, en la misma proporción.

En las grasas *cárnicas,* el 30-40% son triglicéridos de los ácidos palmítico y esteárico, mientras que el 50-60% corresponden a ácidos grasos insaturados. Especial atención merece la grasa de los peces azules, que presenta una proporción apreciable de ácidos grasos poli-insaturados. En los vegetales, los aceites y grasas obtenidos de coco, palma y babasú son llamados *láuricos*, por tener un alto contenido de ácido láurico (40-50%), ácidos grasos saturados C-8 a C-18 (10-20%) y, en menor proporción, ácidos insaturados. Las grasas *oleicas-linoleicas,* típicas de maíz, girasol, algodón, ajonjolí y oliva, contienen un 20% de ácidos insaturados, y en las grasas *linolénicas* abundan los ácidos poli-insaturados: los ácidos linoleico y linolénicos son típicos en los aceites del germen de trigo, soya, linaza y colza. Por supuesto que esta composición es aproximada y está referida a los aceites sin refinar.

3. Glicéridos

Desde el punto de vista alimentario, los glicéridos (*triglicéridos*, porque la glicerina o glicerol tiene tres grupos OH que se esterifican con ácidos grasos) son los más representativos y más abundantes en las grasas que ingerimos. Como consecuencia de su estructura, un triglicérido puede hidrolizarse y regenerar la glicerina y los ácidos grasos que lo conforman. Este proceso es acelerado por álcali, y en él se obtienen las sales de los ácidos grasos o jabones, por lo que esta hidrólisis se conoce como *saponificación*.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\ CH_3(CH_2)nCO_2H \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \\ CHO\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \\ CH_2O\underset{O}{\underset{\|}{C}}CH_2(CH_2)nCH_3 \end{array}$$

Glicerol

Ácido graso

n puede ser igual o diferente en las tres moléculas de ácidos grasos

Un triglicérido (Un tri-éster de glicerina)

Los ácidos grasos pueden ser iguales o diferentes, y ocupar distintas posiciones de la porción de glicerina. Por ejemplo, en un aceite de maíz, la distribución de los ácidos grasos se indica en la tabla 2 (en valores porcentuales).

Tabla 2. Distribución de ácidos grasos (%) en una muestra de aceite de maíz

	Posición esterificada en la unidad de glicerina		
Ácido	1,2,3	1,3	2
16:0	11,8	1,8	0
16:1	trazas	trazas	0
18:0	1,9	3,1	0
18:1	29,1	28,7	30
18:2	56,4	49,3	70
18:3	0,8	0,9	0

(Nótese que la posición 3 es equivalente a la posición 1, de modo que 1,2,3 implica esterificación en las tres posiciones, la 1,3 sólo en los carbonos extremos de la glicerina y 2 en el carbono central.)

Como puede verse en la muestra de aceite de maíz considerada en la tabla 2, los ácidos más abundantes son el oleico y el linoleico. El oleico se distribuye por igual en las tres posiciones, pero el linoleico prefiere la posición intermedia de la glicerina (2). Esta distribución tiene su efecto en la capacidad emulsificante de derivados del aceite de maíz.

La tabla anterior es una simple ilustración para una muestra particular, ya que la concentración relativa en las tres posiciones varía dentro de ciertos límites, dependiendo de la fuente vegetal. Lo que generalmente se toma en cuenta para definir las características de un triglicérido, es la proporción de ácidos saturados e insaturados (representados por oleico y linoleico), y en la tabla 3 se comparan las características generales de varias grasas y aceites, teniendo en cuenta que se trata de cifras que sólo ilustran una tendencia.

3.1. Grasas saturadas e insaturadas

Hay una tendencia generalizada a calificar de “malos” los triglicéridos que contienen alta proporción de ácidos saturados, es decir, las *grasas saturadas*, y entre sus atributos está el de contribuir a la acumulación de colesterol en la sangre. Sin embargo, se debe notar que la leche materna tiene un alto contenido de triglicéridos saturados (con ácidos caprílico, cáprico, láurico), y éstos aseguran la supervivencia y el desarrollo del bebé.

Tabla 3. Composición porcentual de varias grasas y aceites

Grasa	Saturados	Oleico	Linoleico
Margarina	48	50	2
Mantequilla	58	38	4
Grasa de pollo	23	53	24
Grasa de cerdo	38	50	12
Manteca de cacao	60	37	3
Aceite de algodón	27	27	46
Aceite de oliva	15	75	10
Aceite de palma	60	30	10
Aceite de coco	70	25	5
Aceite de soya	15	23	62
Aceite de girasol	17	41	42
Aceite de maíz	17	35	48

Tanto las grasas saturadas como las insaturadas se metabolizan en el organismo, y su transformación se inicia con la hidrólisis de las uniones éster de los triglicéridos, por acción de las *lipasas* (enzimas que catalizan la hidrólisis), y le sigue el rompimiento de la cadena por oxidación, hasta la formación de CO_2 y agua con la evolución de energía. El proceso de oxidación más frecuente procede con la pérdida consecutiva de fragmentos de dos unidades de carbono de la cadena de los ácidos grasos, como se ilustra a continuación, proceso conocido como *oxidación beta* y que comienza por el grupo carboxilato. Estas unidades de dos átomos de carbono son unidades de "acetato" que intervienen en los diversos procesos metabólicos, entre los cuales está la síntesis del colesterol. En esta reacción participan varias enzimas no indicadas acá.

Oxidación beta

Entonces, si bien la ingesta de colesterol es un factor de incremento de su concentración sanguínea, el colesterol mismo es sintetizado por el hígado a expensas de los metabolitos formados por degradación de los glicéridos y de los azúcares, que también originan precursores del colesterol, como el ácido acético (o del acetato). Siendo el metabolismo un proceso con características particulares de cada individuo, el nivel de colesterol en la sangre es también función del metabolismo del individuo.



A la grasa insaturada ω-3 y ω-6 se le atribuye efecto protector del sistema circulatorio, ya que su ingesta provee ácidos grasos ω-3 y ω-6 que son precursores de *prostaglandinas* en el organismo. La acción vasodilatadora de algunas prostaglandinas aumenta el flujo sanguíneo y retarda el depósito de grasas en las arterias, cumpliendo su efecto.

O, OH — HO, CO_2H, HO, OH

Ácido araquidónico ω-6

Prostaglandinas

O, OH — HO, CO_2H, HO, OH

Ácido eicosapentaenoico (EPA) ω-3

Los ácidos grasos ω-3 son componentes estructurales de la corteza cerebral y de la retina, de ahí su importancia durante el desarrollo del feto. La placenta transporta selectivamente ácidos araquidónico y docosahexaenoico (DHA), y se calcula que, al término de la gestación, se transfieren unos 600 mg de estos ácidos, de la madre al feto. Los ácidos grasos ω-3 se relacionan con la capacidad de corregir problemas visuales y cerebrales en pacientes con deficiencia mental demostrada. Sin embargo, el abuso de estos ácidos poli-insaturados conduce a efectos anticoagulantes.



El DHA dietario tiene efectos protectores contra un aumento de la hostilidad en estudiantes bajo condiciones de estrés, y en relación a ello, se han encontrado bajas concentraciones de DHA en niños con síndrome de déficit de atención e hiperactividad, que son problemas relacionados con la neurotransmisión serotoninérgica.

Las fuentes predominantes de ω-3 son los aceites vegetales y de pescado; los últimos ofrecen eicosapentaenoico (EPA) y DHA, mientras que el ácido α-linolénico (ALA) está en los aceites vegetales. Otras fuentes de ω-3 son algunas nueces y semillas, yema de huevo y carnes de res, pollo y cerdo.

O
OH
EPA

O
OH
DHA

Los ácidos ω-3 de origen marino son sintetizados por el fitoplancton y algas mayores que constituyen el alimento de los peces, quienes los acumulan como triglicéridos, principalmente en el tejido adiposo y vísceras. El contenido de estos ácidos dependerá de la especie del pez, lugar y época de captura, y del proceso industrial al que se sometan. Las especies en las cuales son más abundantes (>8%) son sardina, anchoveta y arenque de aguas frías.



No todas las grasas saturadas son dañinas. En aquellas de algunos vegetales, como en el aceite de coco, de nuez y de palma, y especialmente en la leche, como se indicó antes, hay una alta proporción de triglicéridos, cuyos ácidos grasos saturados son de cadena de seis a doce átomos de carbono. Estos **t**riglicéridos de **c**adena **m**ediana (TCM) se utilizan en fórmulas para alimentación entérica y en la alimentación de pacientes con síndrome de mala absorción.

3.2. Oxidación de las grasas

El balance de la oxidación de las grasas llega hasta la formación de dióxido de carbono y agua. Así, la oxidación de los ácidos grasos es un mecanismo clave para la obtención de energía metabólica. Menos del 10% de los triglicéridos de cadena larga se oxida inmediatamente, mientras el resto se almacena como grasas neutras.

Los triglicéridos de cadena larga de 16-20 átomos de carbono, después de su hidrólisis, necesitan del concurso de la *carnitina* para el ingreso de los ácidos grasos al interior de la mitocondria, donde son oxidados y degradados por oxidación beta, para su aprovechamiento metabólico.

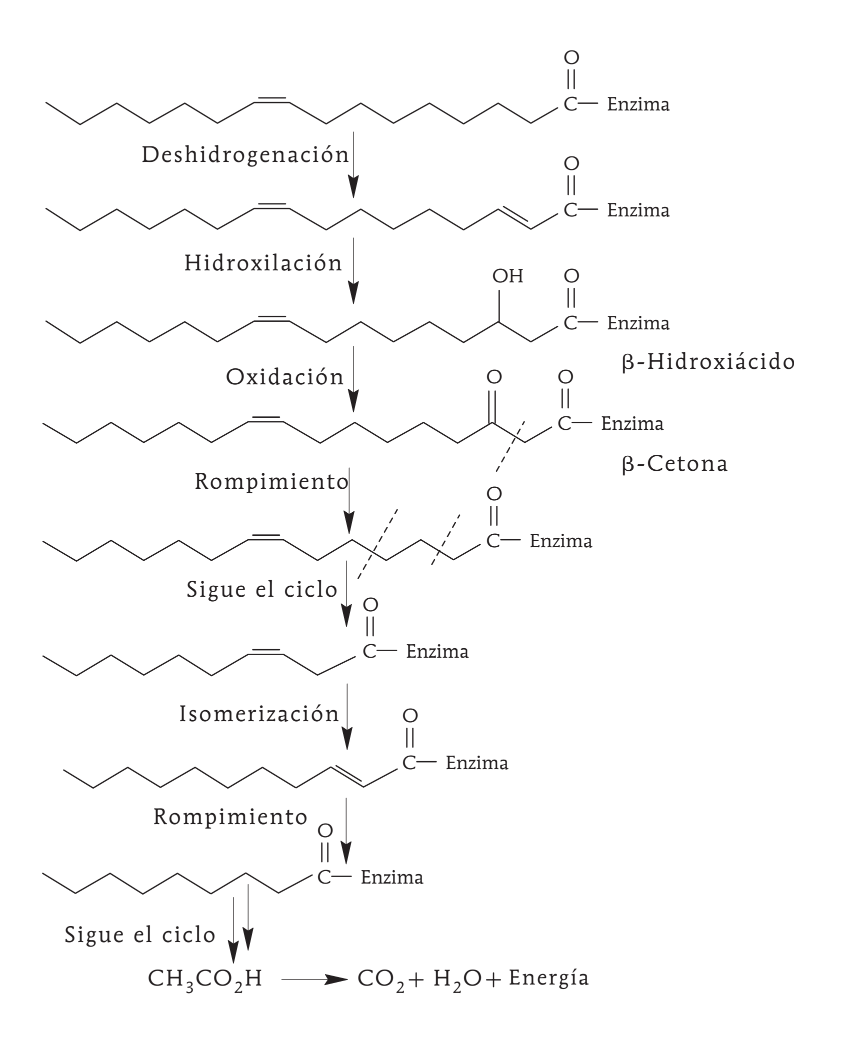
$$\underset{\textit{Ácido graso unido a una coenzima}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-SCoA} + \underset{\text{Carnitina}}{HO-\underset{\underset{\displaystyle CH_2CO_2^-}{|}}{CH}-CH_2-N(CH_3)_3^+} \longrightarrow \underset{\text{Acilcarnitina (Entra en la mitocondria)}}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{\displaystyle CH_2CO_2^-}{|}}{CH}-CH_2-N(CH_3)_3^+}$$

Ácido graso unido a una coenzima — Carnitina — Acilcarnitina *(Entra en la mitocondria)*

Por el contrario, los triglicéridos de cadena mediana de 6-12 átomos de carbono son rápidamente hidrolizados y oxidados, sin la concurrencia de carnitina, hasta ácidos más pequeños y cetonas, todos los cuales pueden ser fácilmente utilizados por el organismo. Los TCM casi no se almacenan y no promueven la síntesis de prostaglandinas.

La oxidación beta de los ácidos grasos lineales es el principal proceso productor de energía, pero no es el único. Algunos ácidos grasos, como los de número de carbonos impar o los insaturados, requieren, para su oxidación, modificaciones de la β-oxidación o rutas metabólicas distintas. Tal es el caso de la α-oxidación, y la ω-oxidación.

La β-oxidación es iniciada por el terminal carboxílico, e implica un primer paso en el que se produce la deshidrogenación entre los carbonos 2 y 3 contados a partir del COOH. Este nuevo doble enlace se oxida, dando primero un β-hidroxiácido, el cual es a su vez oxidado a una β-cetona, y en esta última molécula ocurre el rompimiento de la cadena que conduce a un ácido graso más corto en dos unidades. El proceso continúa hasta la descomposición total de la cadena.



Cuando el ácido graso es insaturado, es necesaria la intervención de otra enzima que produzca la migración del doble enlace, para que se ubique en posición 2 y 3 de la cadena degradada, y pueda proceder a la formación de compuestos cetónicos y al rompimiento de la cadena. En la figura anterior se ilustra la secuencia para el ácido palmitoleico: 16:1(9c).

La formación de cuerpos cetónicos, como las β-cetonas, son responsables parciales de los olores rancios de las grasas oxidadas, en especial a medida que decrece la longitud de la cadena, es decir, cuando son compuestos de bajo peso molecular, y éstos, junto con los ácidos grasos de cadena corta, producen los desagradables olores de las grasas rancias.

Otras oxidaciones independientes que ocurren sobre los dobles enlaces conducen también a compuestos cetónicos y ácidos de bajo peso molecular, así como las gomas y otros polímeros, que son el resultado del entrelazamiento de las cadenas de ácidos grasos. Estas reacciones se ilustran en el capítulo IX.

4. Lípidos no glicéridos

Forman parte de las sustancias grasas tanto en animales como en vegetales y pueden ser *ceras* y *esteroles*. Las ceras son ésteres sólidos de ácidos grasos y alcoholes de cadena larga, conocidos como *alcoholes grasos*. Las ceras cumplen una función protectora en vegetales y animales, por ejemplo en las plumas de las aves, o en el exoesqueleto de los insectos y aun constituyen el exudado de ciertos insectos, como abejas y avispas, con el cual construyen los nidos (panales) de reproducción y almacenamiento. Los componentes principales de la cera de abeja son ésteres de alcoholes de veintiséis a treinta y cuatro átomos de carbono con ácido palmítico. La lanolina o grasa de la lana, es una mezcla de ésteres formados entre ácidos grasos y varios esteroles, como el lanosterol.

$$CH_3(CH_2)_{16}\overset{O}{\overset{\|}{C}}O(CH_2)_{25}CH_3$$

Ácido graso *Alcohol graso*

Una cera

Lanosterol *Un componente de la lanolina*

Otros esteroles de origen animal frecuentes en los alimentos son colesterol, ergosterol y sus análogos. El ergosterol y sus análogos son los precursores de la vitamina D.



El raquitismo, una enfermedad de la infancia que se caracteriza por la osificación defectuosa, debida a la deposición irregular de fosfato de calcio durante el crecimiento de los huesos, fue una dolencia común, sobre todo en niños de las zonas norte de Europa. A principios del siglo XX, se encontró que los síntomas y el avance de la enfermedad podían aliviarse con la ingesta de aceite de hígado de bacalao y exposición al sol. Se concluyó que el aceite de hígado tenía un "principio antirraquítico" que fue llamado vitamina D.

La vitamina D es una mezcla de moléculas que se originan por exposición a la luz solar del ergosterol y varios esteroles análogos, constituyentes de la provitamina D. Son abundantes en ciertas nueces, en soya, en el hígado de peces y en otros tejidos animales, pero la piel es la más rica: de 100 kg de piel de cerdo se aislaron 30 g de esteroles crudos con un contenido del 4% en provitamina D. También están presenten en hongos; de hecho, la fuente comercial de provitamina D son las levaduras.

H_3C CH_3 CH_3 CH_3 H_3C H_3C HO CH_3

Luz

H_3C CH_3 CH_3 CH_3 H_3C HO

Ergosterol

Ergocalciferol
(Vitamina D2)

Los esteroles vegetales también forman parte de los lípidos no glicéridos y se les conoce como *fitoesteroles,* a los que se atribuyen varias propiedades, una de las cuales es la de reducir el nivel de LDL y colesterol en la sangre. Actualmente hay una tendencia de uso como aditivos en margarinas.

Otros lípidos no glicéridos son los aceites esenciales (ver capítulo VI), los carotenoides (ver capítulo V) y otros. Revisaremos brevemente el colesterol.

4.1. Colesterol

El colesterol es el principal esterol animal y es constituyente de las membranas celulares. Se encuentra ampliamente distribuido en tejidos animales, especialmente en el nervioso, glándulas suprarrenales y constituye el componente principal de los cálculos biliares. Es elaborado internamente por el hígado, pero, como se indicó, la ingesta de grasa saturada tiende aumentar los niveles de colesterol en la sangre por dos vías principales:

1. El colesterol se asocia, a través de ésteres, con los ácidos grasos provenientes del metabolismo de las grasas saturadas, y así se encuentra en la sangre, haciendo moléculas más grandes y más pesadas, lo que disminuye la facilidad de circulación, provocando su depósito.
2. A través del metabolismo de los ácidos grasos que da origen a más moléculas precursoras del colesterol.

Los alimentos altos en grasas saturadas son carnes grasas y productos lácteos de leche entera, así como algunos aceites vegetales hidrogenados, que son de uso frecuente en productos horneados comerciales, en alimentos procesados, en las cremas no lácteas, y en los sucedáneos de la leche en polvo. Aunque en las etiquetas de tales productos rece que son "libres de colesterol", lo cual es cierto ya que el colesterol no es una molécula de origen vegetal, las grasas saturadas contribuirán a su formación y depósito en el organismo.

H_3C CH_3 H_3C CH_3 H_3C HO → $CH_3(CH_2)_{14}C(=O){-}O$

Colesterol — Palmitato de colesterilo

Algunos moluscos y crustáceos (langostas, cangrejos de mar y camarones) tienen altos niveles de colesterol; pero también son muy bajos en grasa saturada.

La yema del huevo, *no* la clara, contiene la concentración más alta de colesterol que cualquier otro alimento.

La preocupación por la salud ha llevado a desarrollar huevos "bajos en colesterol". Para ello, hace unos años, se utilizaba aceite de pescado como complemento del pienso de las gallinas, con el fin de enriquecer sus huevos en DHA, pero tanto la carne como los huevos adquieren sabor a pescado, por lo que eran necesarios procesos de refinamiento del pienso que encarecían la producción. Sin embargo, el añadido directo al pienso de un alga que posee un alto contenido en DHA cumple esta función, y actualmente se utiliza este método, con el cual se ha logrado bajar el colesterol de unos 250-270 mg a 130-150 mg por huevo.

Otra alternativa es la puesta en el mercado de los "huevos vegetales" o "sustitutos de huevos", que están constituidos por casi el 99% de clara de huevo, la yema se mimetiza con el añadido de lecitina de soya, colorantes (cúrcuma), goma guar, aceites vegetales, vitaminas y hierro; por supuesto, el sabor debe ser completado con especias durante su empleo en culinaria.

5. Lípidos complejos

Los lípidos complejos conforman un grupo de sustancias de muy diversa naturaleza. En general, se trata de arreglos donde moléculas de lípidos se asocian a otros tipos de moléculas. Los principales lípidos complejos son glicolípidos, fosfolípidos y lipoproteínas.

Los *glicolípidos* están constituidos por azúcares unidos a mono y diglicéridos, por ejemplo el galactosildiacilglicérido que se encuentra en plantas superiores y en el tejido neural de los vertebrados.

Cabeza polar

HO CH_2OH O HO HO O

Cola no polar

CH_2
$CHOC(O)(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_5CH_3$
$CH_2OC(O)(CH_2)_{14}CH_3$

Monogalactosildiacil glicérido (*Glicolípido*)

Los *fosfolípidos*, llamados también *fosfoglicéridos* o *glicerilfosfátidos*, son los componentes principales de las membranas celulares: la lecitina es un ejemplo típico. Éstos son diglicéridos con un grupo fosfato, a su vez

unido a una amina o a inositol, que es un poliol derivado de azúcares. También hay ejemplos de monoglicéridos que contienen una cadena de hidrocarburo, como el mostrado en la figura para la esfingomielina.

Colina *Éster fosfato* *Cola no polar*

$CH_3-N^+(CH_3)_2-CH_2CH_2O-P(=O)(O^-)-O-CH_2-CH(NHC(=O)(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3)-CH(OH)CH=CH(CH_2)_{12}CH_3$

Fosfatidilcolina
Cabeza polar
2-Aminoglicerina
Ácido graso
Hidrocarburo

Esfingomielina (*Fosfolípido*)
(Estructura representativa)

Los lípidos complejos tienen en común su característica física de ser *sustancias tensoactivas* (ver capítulo VIII), ya que su estructura molecular está formada por una “cabeza polar” que es la unidad de azúcar, el grupo fosfato, la aminoglicerina, y una “cola no polar”, constituida por la cadena de hidrocarburo y del ácido graso.

Otro grupo de lípidos complejos son las *lipoproteínas*, en las cuales los lípidos están asociados a proteínas; en ellas, la porción *hidrofóbica* (no polar) está representada por la parte lipídica, y la porción *hidrofílica* (polar) por la proteica.

En esta sección, se ilustrarán los lípidos complejos asociados a la alimentación: los fosfolípidos y las lipoproteínas.

5.1. Fosfolípidos

A diferencia de los triglicéridos, o *glicéridos neutros*, los fosfolípidos, como se indicara arriba, son diglicéridos en los que el tercer OH de la glicerina se halla esterificado con ácido fosfórico, formando un *ácido fosfatídico*, el cual a su vez se encuentra esterificado con los aminoalcoholes: colina o etanolamina, formando lecitina o cefalina, respectivamente. Hay también otras moléculas (azúcares, polialcoholes, aminoácidos) que esterifican el ácido fosfatídico y, en todo caso, intervienen en la formación de las membranas celulares. La longitud y la saturación de la cadena de ácido graso varía.

$$
\begin{array}{l}
CH_2OP(=O)(=O)OH \\
| \\
CHOC(=O)(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_5CH_3 \\
| \\
CH_2OC(=O)(CH_2)_{14}CH_3
\end{array}
$$

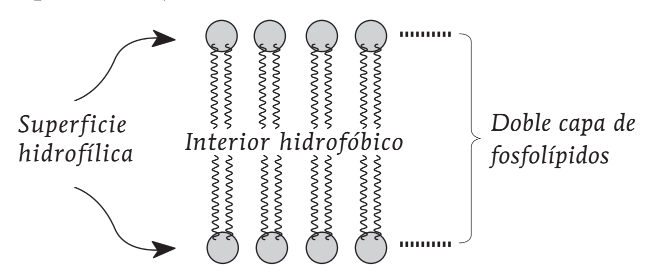
Un *ácido fosfatídico*

R_3N^+–CH_2CH_2–O–P(O^-)(=O)–O–CH_2–CH(H)–... (O–C(=O)– cadenas)

R= H : Fosfatidiletanolamina (una *Cefalina*)
CH_3 : Fosfatidilcolina (una *Lecitina*)

Entre los fosfolípidos se encuentran los *esfingolípidos*, como la esfingomielina, en la cual una molécula de ácido graso esterifica una unidad de 2-aminoglicerina que, a su vez, está enlazada a una cadena larga de hidrocarburo. Tiene una cabeza polar constituida por una fosfatidilcolina (una molécula de colina unida a un fosfato). Son los constituyentes principales del tejido nervioso; están también presentes en plantas superiores, invertebrados y levaduras.

El papel más importante que tienen los fosfolípidos es la formación de membranas de las células animales. En las membranas, los fosfolípidos se organizan en forma de *doble capa* (*bicapa*), en la cual las cadenas carbonadas o colas se orientan hacia el interior de la bicapa (porción hidrofóbica), mientras que el grupo polar, hidrofílico, conforma la superficie de la bicapa. De esa manera, se separa el medio interno celular del medio extracelular, ambos acuosos, a través de un arreglo altamente estable (ver capítulo VIII).



La *lecitina* se encuentra en la yema del huevo, y es la responsable de mantener estable la emulsión que da lugar a la formación de la mayonesa. Nótese que la composición lipídica de la yema de nuevo es: a) triglicéridos (65%), que están en menor proporción que en cualquier otro tipo de grasas; b) fosfolípidos (30%): lecitina, cefalina, esfingomielina, y c) colesterol (4%).

La lecitina comercial se obtiene como un subproducto del refinado del aceite de soya y de otros aceites, en menor frecuencia. Está formada por una mezcla de diferentes componentes, principalmente fosfolípidos, acompañados de una cantidad sustancial de triglicéridos. Por su acción emulsionante, se emplea en la industria del chocolate, repostería, productos horneados (pastelería, galletería y panadería), en margarinas, quesos grasos y otras grasas comestibles, caramelos, sopas, etc. Es también el agente "instantaneizador" más utilizado para mezclas instantáneas de leche en polvo, cacao y café solubles.

La lecitina es un componente esencial de los jugos biliares; éstos aportan diariamente al intestino de diez a doce gramos de lecitina, mientras que la ingesta sólo contribuye con uno o dos gramos diarios.

A la lecitina comercial (lecitina de soya) se le asigna actividad antioxidante; esto se debe a la presencia de tocoferoles, que se extraen de la soya junto con la lecitina. En el intestino, facilita la absorción de las otras grasas, actuando como emulsionante de las mismas; por esta característica, la lecitina no tiene el efecto adelgazante que erradamente se le asigna.



5.2. Lipoproteínas

Son biomoléculas que están formadas por una parte de lípidos y una de proteínas, y que presentan características de ambas clases de compuestos, en función de la concentración relativa de cada una. Existen dos tipos principales: las *lipoproteínas de transporte* y los *sistemas de membranas*, menos conocidos. En estas asociaciones, los lípidos y las proteínas no están unidas covalentemente, pero se mantienen juntos por interacciones hidrofóbicas entre las porciones no polares de los componentes lipídicos y proteicos. Las lipoproteínas de transporte tienen una relación relativamente fija en lípidos y proteínas. Por medio de la sangre, las lipoproteínas transportan los lípidos insolubles en agua entre los diversos órganos, en forma de partículas relativamente pequeñas, cuyo diámetro y peso permanecen constantes.

Las lipoproteínas del plasma humano se agrupan en cuatro clases principales que difieren en su densidad y en el tamaño de las partículas. La densidad de estos compuestos está determinada por la concentración relativa de lípidos y de proteínas: las de mayor densidad tienen el contenido más alto de proteínas. Las cuatro clases presentan densidades menores de 1,21 g/ml, mientras que las demás proteínas del plasma, como la albúmina, tienen densidades que oscilan entre 1,33 y 1,35 g/ml. La composición promedio de esas especies se indica en la tabla 4.

Tabla 4. Composición de las lipoproteínas

	Quilomicrones	VLDL	LDL	HDL
Densidad	0,940	0,940-1,006	1,006-1,063	1,063-1,210
Tamaño de partícula (nm)	75-1.000	30-50	20-22	7,5-10
Triglicéridos (%)	80-95	50	10	4
Fosfolípidos (%)	9	19	20	
Ésteres de colesterol (%)	2-4	5-10	38	15-20
Colesterol (%)	1-3	10	8	3
Proteína (%)	1-2	10	25	45-55

(VLDL: ***V****ery* ***L****ow* ***D****ensity* ***L****ipoproteins*; LDL: ***L****ow* ***D****ensity* ***L****ipoproteins*; HDL: ***H****igh* ***D****ensity* ***L****ipoproteins*.)

Los quilomicrones están constituidos prácticamente por triglicéridos: un 40% de la grasa ingerida es absorbida por las células del intestino y almacenada como ésteres del colesterol que se empaquetan con los triglicéridos de la dieta en pequeñas gotitas denominadas quilomicrones. Los quilomicrones pasan a los canales linfáticos del intestino y luego a la circulación sanguínea. Mientras circulan, van descargando sus triglicéridos en los músculos como fuente de energía, o en los tejidos adiposos donde se almacenan como reserva.

El colesterol y sus ésteres son moléculas liposolubles, por tanto sólo podrán fijarse a las lipoproteínas con esa característica, es decir a las LDL y VLDL. Las VLDL, producidas en el hígado, son transportadas por la sangre hacia los tejidos muscular y adiposo, en donde, al igual que los quilomicrones, descargan parte de sus triglicéridos y, como consecuencia de esta pérdida, aumentan su densidad a medida que permanecen en el

torrente circulatorio, transformándose sucesivamente en lipoproteína de baja densidad (LDL), y lipoproteína de alta densidad (HDL).

Las LDL son las más nocivas de las lipoproteínas: el exceso de LDL en la sangre da lugar a una acumulación de grasa que forma una *placa* en las paredes de las arterias, lo cual inicia el proceso de ateroesclerosis. Las LDL a menudo se denominan *colesterol malo*.

Las lipoproteínas de alta densidad (HDL), conocidas como *colesterol bueno*, se forman por un mecanismo complejo. Las HDL se encargan de transportar el colesterol desde los tejidos periféricos hacia el hígado, mediante un proceso denominado *transporte en reserva,* en el cual el colesterol libre circulante, producto de la rotura de las células, es llevado al hígado para su excreción, evitando así la formación de placas ateroescleróticas.

6. Aceites y grasas en los alimentos

Como se indicara, los triglicéridos son los componentes principales de las grasas y aceites comestibles, en los cuales están también presentes, aunque en menor proporción, los ácidos grasos libres y los fosfolípidos. Los términos grasa y aceite no tienen significado preciso, y sólo describen si el material es sólido (grasa) o líquido (aceite) a temperatura ambiente.

Cuando una grasa se trata con una solución de hidróxido de sodio (sosa o soda cáustica), se produce la hidrólisis de los ésteres, y en el proceso se obtienen glicerol y jabones, que son las sales de los ácidos grasos. El proceso se conoce como *saponificación*.

La hidrólisis también puede ocurrir con ácidos o por acción de las *lipasas*: enzimas presentes en el jugo pancreático y en todo caso se producen la glicerina y los ácidos grasos constituyentes de la grasa original.

Grupo éster

$$\begin{array}{l} \quad\;\; O \\ \quad\;\; \| \\ CH_2OCCH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \\ CHOCCH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \qquad \| \\ \quad\;\;\; O \\ CH_2OCCH_2(CH_2)nCH_3 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; O \end{array} \xrightarrow[\textit{Saponificación}]{H_2O/NaOH} 3\,CH_3(CH_2)nCO_2Na + \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Un *triglicérido* — Un *jabón* (Sal de ácido graso) — Glicerol

Hay muchos tipos diferentes de triglicéridos según la posición e identidad de los ácidos grasos que esterifican la glicerina; es más, hay glicéridos con uno o dos ácidos grasos: los *mono* y *diglicéridos*, respectivamente, dejando dos o un OH sin esterificar en la glicerina. Estos últimos se encuentran también en la naturaleza, pero con mucha menos frecuencia y generalmente asociados a lípidos complejos.

Los triglicéridos pueden contener una sola clase de ácido graso (*triacilglicéridos simples**), como la *triestearina* o la *trioleína*, que sólo presentan ácido esteárico o ácido oleico, respectivamente, o varias clases de ácidos grasos (*triacilglicéridos mixtos*), los más abundantes; en este caso, también las posiciones relativas de los diferentes ácidos en el triglicérido pueden variar.

Más del 80% de los aceites comerciales que se destinan a la alimentación humana se obtienen de fuentes vegetales, particularmente frutos y semillas, de los cuales el aceite se extrae por exprimido en frío o en caliente, o menos frecuentemente, por extracción con un solvente orgánico. Esta técnica aumenta la producción de aceites de semillas como el caso del girasol.

El aceite crudo es entonces refinado por varios métodos, que incluyen la sedimentación de los sólidos suspendidos y separación de agua; el desgomado, que retirará la lecitina (fosfolípidos) y otros materiales poliméricos; y la filtración. La refinación responde a ciertos criterios: lograr sabor neutro, visualmente limpio y de color adecuado, además de mejor conservación y seguridad alimentaria.

Hay tratamientos previos a la refinación que incluyen el lavado con álcali diluido, que arrastra los ácidos grasos libres presentes; o con ácido diluido para hidrolizar proteínas presentes; y el ácido fosfórico para eliminar las gomas. También, el sometimiento a calor húmedo que provoca la coagulación de la lecitina. Con estos tratamientos previos pueden producirse aceites con muy bajo contenido de ácidos grasos, gomas y polímeros. Sin embargo, estos tratamientos también pueden provocar la hidrólisis de los glicéridos, lo que contribuye a la formación de ácidos grasos. Cuando la concentración de ácidos grasos libres aumenta, se producen olores rancios en los aceites, en especial cuando abundan aquellos de bajo peso molecular.

***** El término *acil* identifica un grupo éster: un alcohol es *acilado* cuando forma un éster con un ácido orgánico.

En un aceite óptimo que no ha sufrido ningún tratamiento después de la extracción, la acidez debe ser inferior al 1%.

La *acidez aceptada* (y ésta se indica en la etiquetas de los productos comerciales) está en el orden de 1 a 1,5%, referido como ácido oleico libre. Un alto valor de acidez indica el inicio de un proceso de enranciamiento.

Otros tratamientos incluyen la desodorización (generalmente por arrastre con vapor de agua), que elimina gran parte de los compuestos responsables de los olores desgradables. Por ejemplo, en el aceite de oliva, el *escualeno* es el principal compuesto odorífero, el *longifoleno* lo es en el aceite de maní, los compuestos sulfurados son del aceite de colza, etc., y están acompañados de ácidos grasos de bajo peso molecular, o sus glicéridos, aldehídos y cetonas, mono y sesquiterpenos y otros hidrocarburos. Todos contribuyen con el olor percibido. Algunos aceites y grasas poseen antioxidantes naturales, como son el escualeno y los tocoferoles pero, durante la desodorización, parte de ellos se descomponen o abandonan la grasa, por lo cual es necesario reponerlos. Se emplean principalmente antioxidantes sintéticos: el butilhidroxianisol (BHA), ésteres del ácido gálico y otros (ver capítulo IX).

Galato de propilo (Sintético)

Escualeno (En el aceite de oliva, natural)

Longifoleno (En el aceite de maní)

Otro método de refinación lo constituye la *winterización*, que consiste en enfriar el aceite, con lo que se separan los triglicéridos de mayor punto de fusión como una masa sólida, constituida principalmente por aquellos con ácidos grasos saturados, quedando una porción líquida formada por triglicéridos de ácidos insaturados. Por analogía a los ácidos más frecuentes, saturados e insaturados (esteárico y oleico, respectivamente), se conoce como *estearina* a la fracción sólida, y *oleína* a la fracción líquida. Por este proceso, se incrementa la concentración de ácidos grasos insaturados en el aceite. También se retiran de la masa sólida otras moléculas como gomas y mucílagos, y esto es importante para los aceites de colza y algodón, que presentan una porción considerable de estos polímeros.

Estos procesos de refinado también tienen por finalidad eliminar posibles compuestos tóxicos. Por ejemplo, en el aceite de algodón, debe separarse el gosipol (ver capítulo X); y en el aceite de colza (*Brassica oleracea* y otros nabos) debe ser eliminado el ácido erúcico, 22:1(13c), responsable de trastornos cardíacos. Sin embargo, los métodos generales de refinado como los descritos no son efectivos para el eliminar todo el ácido erúcico. En la actualidad, se utiliza como materia prima para la obtención del aceite de colza una variedad híbrida de nabos, cuyo contenido en glicéridos del ácido erúcico es muy bajo. Este nuevo aceite se conoce como *canola.*



El ácido erúcico es un componente del *aceite de Lorenzo,* que ha encontrado su puesto en la terapia de la adrenoleucodistrofia, una enfermedad genética que produce la pérdida de la mielina de la vaina que recubre los nervios y conduce a la muerte prematura especialmente de niños.

Los aceites naturales tienen compuestos coloreados que, en general, son carotenoides como el β-caroteno, responsable del color amarillo, y la clorofila que origina colores verdosos. Durante los procesos de refinación, parte de las sustancias colorantes se pierden o se descomponen, y ya que los productos comerciales deben mantener un estándar de presentación, es necesario ajustar esos colores. Por ejemplo, el aceite de palma es rico en carotenos, y su alta concentración en el producto no procesado origina colores muy intensos, a veces rojos, que no son aceptados por el público, y por eso es necesario “decolorar” los aceites de palma mediante carbón activo o bentonita, que retienen la materia colorante. En otros casos, se adicionan carotenoides para colorear el aceite, como en los de nuez o de almendra, porque éstos son casi incoloros. El añadido de carotenoides, gracias a su acción antioxidante, también favorece el mantenimiento de los aceites.

El aceite de oliva es emblemático, y aunque su consumo en países no productores está restringido por su alto costo, se hace cada vez más popular, no sólo por su particular sabor, sino por las propiedades beneficiosas que se le atribuyen, en ocasiones exageradas por la acción propagandística. De este aceite, tenemos varios tipos, dependiendo del modo de extracción y de los tratamientos de refinación:

Aceite extra virgen: de máxima calidad, se obtiene únicamente de aceitunas en buen estado, directamente por medios mecánicos: exprimido y centrifugado; su grado de acidez no debe superar el 0,8%.

Aceite virgen: con los mismos parámetros de calidad y método de extracción que el anterior, pero de mayor acidez aunque no debe superar el 2%.

Aceite de oliva: es una mezcla de aceites de oliva refinados, obtenidos a partir de aceites crudos sin la calidad de los anteriores en aroma, sabor y color. La acidez no debe superar al 1,5%.

Aceite de orujo: se obtiene por extracción con un disolvente, normalmente hexano, del orujo o sansa, que es el residuo que queda después del exprimido y centrifugado de las aceitunas. Éste es procesado, refinado y mezclado con una determinada proporción de aceite virgen, para restaurar, en parte, su sabor. La acidez no debe superar 1,5%.

6.1. Saturación

Las grasas animales son sólidas (la manteca de cerdo, la mantequilla) a temperatura ambiente, pero los aceites vegetales son líquidos. Éstos, sin embargo, representan una fuente importante para la manufactura de las grasas sólidas requeridas en varios procesos de la industria alimentaria. Aparte de la obtención de las estearinas por enfriamiento de los aceites vegetales (ver página 87), se utiliza la hidrogenación o saturación (con hidrógeno en presencia de un catalizador) de los aceites, con lo cual los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados que forman los triglicéridos son parcial o totalmente saturados para lograr grasas sólidas. A través de procesos controlados que permiten hidrogenaciones parciales, es posible alcanzar la textura y punto de fusión adecuados para determinadas aplicaciones. Las margarinas, mantecas y grasas de reposterías o *shortening* son los ejemplos clásicos. Las grasas hidrogenadas tienen como ventaja su mayor estabilidad frente a la temperatura y al almacenamiento.

Las frituras requieren aceites más estables: más saturados; pero si la grasa de freír es sólida a temperatura ambiente, se generará una desagradable superficie untuosa sobre el producto frito. Los aceites insaturados, como los de girasol, maíz y soya, son menos estables en frituras continuas por su alto contenido en ácidos grasos poli-insaturados, pero hay variedades genéticas, cuyos triglicéridos tienen un alto contenido de ácido oleico, que son adecuadas para freír.

Cuando los aceites se usan continuamente, como en los restaurantes, se necesita una grasa de freír que sea muy resistente. En estos casos, se emplean mantecas más sólidas que maximicen la estabilidad de la grasa durante muchas horas de fritura. La estabilidad de los aceites es

el factor más importante en las operaciones de los servicios de comidas preparadas –comidas rápidas–, donde el calentamiento es continuo y los aceites se usan durante largos períodos.

Para un aprovechamiento óptimo de los aceites de cocina, es necesario distinguir entre las condiciones de fritura. Los principales parámetros que se deben vigilar son la duración del uso, la naturaleza de los alimentos que se vayan a freír y, por supuesto, la temperatura.

Una característica de los aceites recalentados es que bajan el *punto de humo*. El punto de humo es la temperatura más baja en la que aparecen humos visibles al calentar el aceite, y ello se explica por la descomposición de los triglicéridos, debida tanto a la oxidación que producen cadenas más cortas de los ácidos grasos, como a la hidrólisis que libera ácidos grasos, los cuales tienen un punto de humo más bajo que los triglicéridos de los cuales provienen. Por ejemplo, el punto de humo de un aceite de maní o de algodón con un contenido en ácidos grasos libres del 0,01% es de 232 ºC, mientras el punto de humo de la mezcla de ácidos grasos libres proveniente de esos aceites es de 93,3 ºC. Igual comportamiento se observa en el *punto de inflamación* (la temperatura a la cual se inflama un aceite, pero no mantiene la combustión) o en el *punto de combustión* (temperatura mínima en la cual se mantiene la combustión). Para el ejemplo anterior, el punto de inflamación desciende de 330 a 193 ºC y el de combustión de 363 a 221 ºC.

Las grasas de repostería son semisólidas, y favorecen la aireación de los productos fermentados, como masas de pan y tortas (la fermentación implica la producción de CO_2 que se intercala en la masa y forma una espuma estable). Promueven en estos alimentos textura y sabor agradables: así, en los productos horneados, se emplea la grasa de repostería para añadir cremosidad y lubricación. En los rellenos, ayudan a formar pequeñas burbujas de aire que crean una estructura ligera y suave. La temperatura de fusión de las grasas de repostería, así como de la masa que se trabaja debe mantenerse entre 24-42 °C, lo que permite que la grasa se manipule fácilmente sin que se derrita a temperatura ambiente. Pero los requisitos dependen específicamente del procesamiento y del tipo de alimento en que se utilicen.

6.2. Margarinas

La margarina tiene una larga historia. Alrededor de 1860, Napoleón III de Francia ofreció una recompensa a quien elaborara un sustituto de la mantequilla que fuera estable y económico, y que pudiera ser llevado al campo de batalla para satisfacer la dieta de sus fuerzas armadas. El químico Hippolyte Mège-Mouriés preparó la *óleomargarina* (que luego sería llamada *margarina*), extrayendo la porción líquida, en un proceso precursor de la winterización, de una grasa vegetal y combinando la grasa sólida con mantequilla y agua.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la producción de margarina en Alemania cobró real importancia y, posteriormente, se convirtió en un negocio mundial. Desde entonces, se han introducido muchos cambios. La margarina moderna se puede hacer con una gran variedad de grasas animales, aun con aceite de pescado y, más frecuentemente, con aceites vegetales que se mezclan generalmente con leche descremada, sal, emulsionantes, saborizantes y preservantes. La mezcla es batida íntimamente en frío hasta conseguir la textura deseada. El resultado es un sucedáneo de la mantequilla con propiedades organolépticas y físicas similares a ella. Funde entre 26 a 32 °C, si es para untar, o aquellas para repostería de mayor punto de fusión (38-60 °C). En los últimos tiempos, se han introducido en el mercado margarinas con *fitoesteroles*, compuestos a los cuales se les asigna efectos de reducir, sin datos concluyentes, los niveles de colesterol. Las margarinas también pueden sufrir enranciamiento.

Las margarinas dietéticas (ligeras) llevan un mayor porcentaje de agua (40-60%), la cual se incorpora en la grasa durante el batido hasta lograr la textura apropiada; poseen sustitutos de grasas y emulsificantes especiales para sostener la emulsión, y un menor contenido de sal.



6.3. Las grasas trans

Durante los procesos de hidrogenación, no solamente se saturan los dobles enlaces, sino que además ocurre un proceso de isomerización por el cual se producen grasas insaturadas, cuya geometría alrededor del doble enlace es *trans*, es decir, los grupos equivalentes o iguales están en lados opuestos del doble enlace. En la naturaleza, los ácidos grasos *trans* no son frecuentes, aunque se encuentran en animales y vegetales inferiores. Se sospechó, sin demasiados fundamentos, que estos ácidos *trans*,

no-naturales, podían provocar anormalidades bioquímicas tras su consumo y, para evitar esto, se optimizaron los métodos de hidrogenación a fin de minimizar tales productos. Por otra parte, tal isomerización ocurre también durante las frituras de ciertos aceites, como se ha demostrado para el aceite de girasol, que presenta el 86% de ácidos grasos insaturados y, a la temperatura de fritura (240 ºC) por dos horas, produce un 5% de isómeros *trans*, mientras que en el aceite de palma, que sólo tiene un 50% de insaturados, la conversión a isómeros *trans* es del 0,3% en las mismas condiciones. Los isómeros *trans* tienden a elevar los puntos de fusión de los glicéridos. La posición del doble enlace puede variar en esas isomerizaciones.

Es notorio que las margarinas de barra, las más sólidas, contienen un 10-30% de isómeros *trans*, mientras que las de untar tienen menor proporción (10-20%). Evidentemente, los valores menores en ácidos *trans* pueden atribuirse, por una parte, a un menor nivel de hidrogenación del aceite y, por tanto, quedan más dobles enlaces originales *cis* en el producto; y por la otra, la incorporación de agua en la masa de grasa aumenta su peso total, sobre el cual se hacen los cálculos de las proporciones.

Se asigna a los isómeros *trans* un papel de cierta importancia en la ateroesclerosis y en el infarto cerebral. Hoy día, debe indicarse en la etiqueta si el producto contiene grasas *trans*.

Cis

CO_2R

H_2/Catalizador

CO_2R

Saturación del doble enlace

CO_2R

Trans +

CO_2R

Trans

Isomerizaciones del doble enlace

R representa el resto del triglicérido

7. Sustitutos de las grasas

Desde el inicio de los años ochenta, ha habido una gran campaña para disminuir el consumo de grasas, y ello ha procurado una carrera de la industria alimentaria para sustituir, con sucedáneos, parte de las grasas en los alimentos elaborados, con la condición de mantener las mismas, o muy similares, propiedades organolépticas de los productos originales. Aunque

hay una gran diversidad de formulaciones y procesos para reducir los niveles de grasas, sin involucrar sustitutos, el uso de éstos ha constituido un área de desarrollo considerable y aplicable a un gran número de productos del mercado.

Los alimentos bajos en grasas más consumidos son aderezos para ensaladas, cremas para untar, quesos, yogur, margarinas, leche descremada, productos cárnicos, helados y postres congelados, productos horneados (tortas, pasteles) y pasapalos (*snaks*).

Hay una gran variedad de sustitutos de grasas que son productos elaborados a partir de diferentes materiales de los tres grupos: carbohidratos, proteínas y triglicéridos. Aquí se mencionarán los primeros que aparecieron en el mercado y que todavía están en uso, considerando que hay un sinnúmero de ellos. Así, en 1991, fue lanzado bajo la marca *Simplesse®,* un derivado de proteínas, preparado bajo dos técnicas distintas: con suero de leche o a partir de clara de huevos y leche descremada. Simplesse® fue diseñado para ser utilizado en productos lácteos. *Avicel®* es un producto obtenido a partir de celulosa, y ofrece la misma reología y sensación en la boca de las grasas, además de que aumenta la estabilidad de los productos terminados. *Slimgel®* es un derivado de gelatina mezclado con otra goma de galactomananos. Otras gomas (guar, carragenina, xantana) imparten cremosidad y adherencia, son especialmente formuladas para helados y postres fríos. *Slendid®* es un carbohidrato basado en pectina, y *Stellar®*, *Paselli®*, *Maltrin®* son también carbohidratos, pero se obtienen por tratamiento con ácido del almidón, es decir, son dextrinas. Otro derivado como *Litesse®* es una *polidextrosa*, de nuevo se trata de un carbohidrato similar al almidón. En el mercado también se encuentran productos combinados.

Un sustituto que ha llamado poderosamente la atención es *Olestra®*, desarrollado por Procter&Gamble y que, en 1996, logró la aprobación de uso por parte de la FDA. Químicamente, Olestra® es una mezcla de ésteres de sacarosa y ácidos grasos. Se prepara a través de una reacción de *transesterificación** de la sacarosa con ésteres metílicos de los ácidos grasos, que se unen a 6-8 grupos OH de la sacarosa. Por supuesto, los ésteres metílicos de ácidos grasos provienen de la transesterificación de los

***** El término *transesterificación* implica la transformación de un éster en otro, por ejemplo el éster “triglicérido” de ácidos grasos, se transforma en ésteres “metílicos” de ácidos grasos, así como éstos últimos se transforman en ésteres de sacarosa en la manufactura de *Olestra®*.

triglicéridos de un aceite vegetal con metanol; por ello la composición de los ácidos grasos en Olestra® depende del aceite empleado para obtener los ésteres metílicos. En otras palabras, se trata de un producto con estructura análoga a un triglicérido, donde la glicerina ha sido cambiada por sacarosa.

$$\begin{array}{l} CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \\ CHO\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2(CH_2)nCH_3 \\ | \\ CH_2O\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2(CH_2)nCH_3 \end{array} + CH_3OH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3\ CH_3(CH_2)nCO_2CH_3$$

Un *triglicérido* *Metanol* *Ésteres metílicos de ácidos grasos*

(n puede ser igual o diferente en las tres moléculas de ácidos grasos)

$$\text{Sacarosa} \xrightarrow{3\ CH_3(CH_2)nCO_2CH_3} \text{Olestra®}$$

Sacarosa

Olestra® $\left\{ \begin{array}{l} R = H \\ = CH_3(CH_2)nCO^- \end{array} \right.$

La molécula de Olestra® es de gran tamaño y no puede ser atacada por las lipasas digestivas; por tanto, no es absorbible ni aprovechable por el cuerpo humano. Sin embargo, este hecho estructural puede producir efectos laxativos, causar flatulencia y heces flojas.

A diferencia de los otros sustitutos de grasas que se incorporan en la masa del alimento, Olestra® está diseñada principalmente para ser usada en frituras, ya que bajo estas condiciones el producto es más resistente a la oxidación y a la degeneración hidrolítica que los triglicéridos con idéntica composición de ácidos grasos.

Un ejemplo de corte propagandístico es que 30 g de papas fritas en un aceite normal presentan 10 g de grasa referida como triglicéridos y 150 kcal, pero si son fritas con *Olestra®* “no tienen grasa” (obviamente, ¡no tienen triglicéridos!) y sólo aportan 70 kcal.

Similares a *Olestra*® hay otros derivados de azúcares y alcoholes esterificados con ácidos grasos, especialmente los triglicéridos de ácidos grasos ramificados y de ácidos grasos modificados con cadenas de poliéteres y otras variantes. Todas esas estructuras químicas implican la incapacidad del organismo para asimilarlos y de ahí el concepto de productos bajos en calorías o acalóricos.

Referencias

1. A.L. Lehninger, "Bioquímica", Omega, S.A. Barcelona, 1981, ISBN 84-2u82-0211-7.
2. J. Laguna y E. Piña, "Bioquímica", Salvat, México, 1990, ISBN 070-611-048-8.
3. D. Marcano y L. Cortés, "Fundamentos de Química Orgánica", Ediciones del Vicerrectorado Académico, UCV, 1998, ISBN 980-075037-8.
4. M.F.G. Lindley, "Olestra, the ultimate in fat substitution?", *International Foods Ingredients*, N°3, 35-40, 1996.
5. D.E. Blenford, "The implication of a reduced fat diet", *International Foods Ingredients*, N°5, 65-73 1994.
6. A.E. Bailey y T.H. Applewhite, "Bailey's industrial and fat products", Wiley, N.Y., 1985, ISBN 0471809519780471809517.
7. C.W.S. Yhartley, "The palm oil", Tropical Agricultural Series, Longman Ed., Londres, 2ª ed., 1979, ISBN 0-582-46809-4. f.

Capítulo IV Proteínas



1. Introducción

Las proteínas son las moléculas orgánicas más abundantes; se encuentran en todas las partes de cada célula, ya que son fundamentales en todos sus aspectos estructurales y funcionales. Estos aspectos se extienden a los alimentos por su aporte al sostenimiento de los seres vivos. En este capítulo, revisaremos brevemente algunos términos y conceptos químicos fundamentales relacionados con estas moléculas, y su papel en la alimentación.

Las proteínas son polímeros lineales constituidos por diferentes moléculas pequeñas, los *aminoácidos,* que se unen entre sí a través de los llamados *enlaces peptídicos* (ver página 103). Tienen muy alto peso molecular, pero el agua procura el rompimiento (*hidrólisis*) de los mencionados enlaces, bien sea con ayuda de reactivos químicos, o asistida por enzimas, originando una serie de compuestos orgánicos sencillos de bajo peso molecular: los *aminoácidos.* Las proteínas son constituyentes tanto de animales (las proteínas de la carne), como de vegetales: las caraotas y otras leguminosas son ricas en proteínas, y todos juegan un papel fundamental en el mantenimiento de los seres vivos. A través de ellas y de los aminoácidos que las constituyen, se incorporan al metabolismo

algunos elementos químicos indispensables, como nitrógeno y azufre, que no están presentes en lípidos o carbohidratos, además de carbono, oxígeno e hidrógeno.

Al igual que los polisacáridos y las grasas, operan como material de reserva, además de intervenir en diversas funciones específicas ejercidas a través de las: a) *enzimas,* que son catalizadores de las reacciones del metabolismo; b) *inmunoglobulinas* (anticuerpos), que son estructuras responsables del mecanismo de defensa ante agentes externos; c) *proteínas de transporte,* que permiten la transferencia de una gran variedad de biomoléculas, como es el caso de la hemoglobina que transporta oxígeno a las células, o de las lipoproteínas del plasma sanguíneo, que transportan lípidos entre el intestino, el hígado y los tejidos adiposos; d) *proteínas reguladoras,* que controlan los procesos fisiológicos, como la insulina, hormona que modula el metabolismo de la glucosa, y finalmente, e) *proteínas estructurales,* que juegan un papel de sostén o armazón del organismo, como son el colágeno y la elastina, constituyentes del tejido conectivo. De todas las clases de proteínas, las enzimas son las de mayor variedad: en una misma célula pueden existir más de un millar de enzimas diferentes que tienen individualmente, una función particular y específica.

La solubilidad de las proteínas depende de su peso molecular. Así, a medida que son polímeros más grandes, como en el caso del colágeno o de la miosina, componentes de las fibras musculares, son insolubles en el medio acuoso fisiológico (la carne no se disuelve en agua), y debe ser así, porque de otra manera no podrían cumplir su papel de sostén; pero en los *péptidos* (o pequeñas proteínas), constituidos por unos pocos aminoácidos que individualmente son solubles en agua, su solubilidad aumenta porque, aunque los aminoácidos estén enlazados entre sí, la molécula global reproduce, en cierta medida, las características de las unidades que la conforman.

Las proteínas son moléculas *tensoactivas* (ver capítulo VIII), porque siendo insolubles en agua, debido a su característica altamente polimérica, son capaces, sin embargo, de mantenerse sin precipitar en los fluidos acuosos. Como ejemplo: la albúmina, una proteína sólida característica del huevo, se mantiene estable en el agua, y ello constituye la clara del huevo.

La clara del huevo es un estado *coloidal* estable, que puede incorporar aire cuando se bate y formar una *espuma*: el merengue, que es otro estado coloidal. Pero los estados coloidales aun siendo estables, pueden colapsar si se cambian las condiciones físicas o químicas del entorno. Por ejemplo, la leche es un estado coloidal estable, constituido principalmente por una proteína: la caseína. Si se acidifica la leche, las moléculas de caseína colapsan y precipitan (se forma la cuajada) y se destruye el estado coloidal.



A diferencia de los polisacáridos, en cuyas estructuras químicas se repiten unidades de monosacáridos generalmente iguales, por ejemplo la glucosa en el almidón, en las proteínas se alternan, sin periodicidad determinada, varios de los veintiún *aminoácidos esenciales,* llamados así porque, aunque en la naturaleza existen más de doscientos aminoácidos, sólo veintiuno aparecen en las proteínas tanto de origen animal, como vegetal y microbiano*.

La razón de este hecho está en la universalidad del código genético. El hombre no tiene capacidad para sintetizar todos los aminoácidos esenciales, sólo la mitad de ellos; el resto los obtiene de la dieta, y por ello se habla de aminoácidos *nutricionalmente esenciales* y *no esenciales*.

Las cantidades de aminoácidos esenciales presentes en las proteínas y su disponibilidad determinan la calidad de la nutrición. En general, las proteínas de origen animal tienen una mayor calidad nutricional que las proteínas procedentes de las plantas. De las primeras, la proteína de la clara del huevo es considerada la mejor, ya que contiene la mayoría de los aminoácidos esenciales, mientras que las proteínas de los cereales se califican de "pobres", ya que son deficitarias en dos aminoácidos esenciales: lisina y treonina. La soya, una leguminosa, es una buena fuente de lisina, pero es deficiente en metionina. La fenilalanina y el triptófano son abundantes en las proteínas animales (de leche, huevos y pescado), pero son escasos en las vegetales. Se concluye entonces, que la composición de los aminoácidos en las proteínas depende fundamentalmente de su origen y que ningún alimento, por sí solo, es capaz de suplir todos los aminoácidos esenciales.

***** Hay varios compuestos de naturaleza proteica, como ciertos antibióticos, venenos de serpientes, etc., que están constituidos por aminoácidos esenciales y no esenciales.

El triptófano es el precursor bioquímico de un poderoso neurotransmisor: la *serotonina,* cuya falta provoca una serie de trastornos de conducta, relacionados especialmente a estados depresivos, por lo que se recomienda la ingesta de proteínas animales para prevenir depresiones. La serotonina, que también se encuentra en algunos vegetales como ciertos hongos, promueve una sensación de relajación, a través de su transformación a *melatonina*, que ayuda a dormir. De ahí, la costumbre del vaso de leche tibia para los niños al ir a la cama.*

$H_2NCH_2CH_2CHCO_2H$ (NH_2)
Lisina

$H_3CCHCHCO_2H$ (OH, NH_2)
Treonina

$H_3CSCH_2CH_2CHCO_2H$ (NH_2)
Metionina

C_6H_5–CH_2CHCO_2H (NH_2)
Fenilalanina

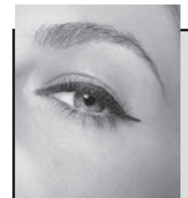
HO–C_6H_4–CH_2CHCO_2H (NH_2)
Tirosina

CH_2CHCO_2H (NH_2) → HO, $CH_2CH_2NH_2$ → HO, $CH_2CH_2NHCOCH_3$ (NH_2)

Triptófano
Un aminoácido

Serotonina
Una amina

Melatonina
(Acetilserotonina)



La producción de melatonina a partir de serotonina ocurre en la glándula pineal que se estimula, a través de la retina, en la oscuridad. Ya que la mayor concentración de serotonina en la glándula ocurre en la oscuridad, es en este período cuando hay mayor producción de melatonina.

2. Los aminoácidos

Se indicó arriba que los aminoácidos constituyen las unidades fundamentales de las proteínas. Los aminoácidos son todos sólidos cristalinos, algunos muy solubles en agua. En su estructura molecular, presentan un grupo carboxilo (grupo ácido) y un grupo amino (grupo

***** El aminoácido triptófano se transforma en la amina serotonina por descarboxilación, es decir: pérdida de CO_2.

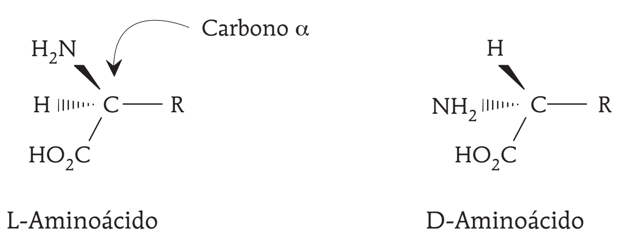
básico) en el carbono vecino, son por ello denominados α-*aminoácidos* (α se refiere al carbono que sigue al grupo carboxilo). El más sencillo de la serie es la glicina, en la cual uno de los hidrógenos del grupo metilo del ácido acético está sustituido por un grupo amino. El resto de los aminoácidos tiene diferentes cadenas carbonadas unidas a ese carbono alfa (α); esas cadenas pueden tener sólo carbono e hidrógeno, o incluir grupos que presentan oxígeno, nitrógeno o azufre.

Otros aminoácidos no esenciales pueden tener el grupo amino en otras posiciones, como son los β-aminoácidos. Es el caso de la β-alanina que constituye la unidad fundamental del ácido pantoténico, una vitamina soluble del complejo B.

Carbono α   Carbono β

CH_3CO_2H	CH_2CO_2H NH_2	CH_3CHCO_2H NH_2	$CH_2CH_2CO_2H$ ácido NH_2 amino
Ácido acético (Ácido carboxílico)	Glicina (Aminoácido)	α-Alanina (Aminoácido)	β-Alanina (Aminoácido)

En los α-aminoácidos distintos a la glicina, el carbono que presenta el grupo amino tiene cuatro sustituyentes diferentes: el grupo CO_2H, el grupo NH_2, el H y una cadena de átomos de carbono (en la α-alanina es un grupo CH_3), por ello se habla de un *carbono asimétrico* (ver capítulo II). Todos los aminoácidos esenciales tienen la misma distribución espacial de los sustituyentes (o *configuración*) sobre el carbono alfa y es aquella indicada en la figura para los L-aminoácidos. En la figura siguiente, se ilustra la distribución sobre ese carbono para los L- y D-aminoácidos, estos últimos se encuentran en varios antibióticos.



L-Aminoácido   D-Aminoácido

En la cadena (grupo R de la figura anterior) puede haber grupos OH (treonina), NH_2 (lisina), anillos bencénicos (fenilalanina), SH (cisteína), SCH_3 (metionina), etc.

La presencia de los grupos NH_2 (un grupo básico) y CO_2H (un grupo ácido) en los aminoácidos hace que éstos se presenten en solución acuosa como una estructura dipolar cargada, conocida como *zwitterión* o *ion dipolar,* que es una especie de sal interna. Dependiendo del pH del medio donde se disuelven, podemos tener iones positivos (si el medio es ácido) o negativo (si el medio es alcalino). Esto se conoce como *carácter anfotérico*.*

$$R-CH(NH_2)-CO_2H \rightleftharpoons R-CH(NH_3^+)-CO_2^-$$

Molécula neutra — Zwitterión

$$R-CH(NH_2)-CO_2H + HO^- \longrightarrow R-CH(NH_2)-CO_2^-$$

$$R-CH(NH_2)-CO_2H + H^+ \longrightarrow R-CH(NH_3^+)-CO_2H$$

* Gracias al carácter anfotérico, los aminoácidos son solubles en agua en un intervalo amplio de pH. Se conoce como *punto isoeléctrico* el pH en el cual todo el aminoácido está como zwitterión por lo que, al tener igual carga positiva y negativa, la molécula del aminoácido no es atraída por los polos negativo o positivo (no migra) en un campo eléctrico y este valor de pH es característico de cada aminoácido. El punto isoeléctrico también se interpreta como aquel pH en el cual el aminoácido se presenta como molécula neutra y por tanto su solubilidad en agua es mínima. La molécula neutra y el zwitterión están en equilibrio en ese valor de pH.

De la naturaleza de R depende la solubilidad del aminoácido; por ejemplo, la α-alanina es menos soluble en agua que la treonina; en la primera R, es una cadena de carbono e hidrógeno solamente, mientras que la treonina presenta un grupo OH, que facilita su solubilidad en agua. Dependiendo de la carga neta del zwitterión, pueden existir aminoácidos aniónicos o catiónicos.

$CO_2H-CHNH_2-CH_2-CO_2H$
Ácido aspártico
Molécula neutra

$CO_2^- - CHNH_3^+ - CH_2 - CO_2^-$
Una carga negativa adicional
Aminoácido aniónico
Ácido aspártico
Zwitterión

$CO_2H-CHNH_2-(CH_2)_4-NH_2$
Lisina
Molécula neutra

$CO_2^- - CHNH_3^+ - (CH_2)_4 - NH_3^+$
Una carga positiva adicional
Aminoácido catiónico
Lisina
Zwitterión

La reacción más importante de los aminoácidos es la condensación entre dos unidades para formar una *amida* o *enlace peptídico,* que es la unidad funcional que mantiene unidos los aminoácidos en las proteínas. Se conoce como *péptidos* a *poliamidas* provenientes de aminoácidos. Hay otras poliamidas que no se forman a partir de aminoácidos, por tanto no son péptidos, es el caso de ciertas fibras sintéticas como el nylon.

Los dipéptidos se forman por condensación de dos aminoácidos; los tripéptidos: de tres, y sucesivamente hasta polipéptidos. En general, cuando el peso molecular es superior a 10.000 Da, lo que equivale a un polipéptido que contiene entre 80 y 100 aminoácidos (recordar que no todos los aminoácidos tienen el mismo peso molecular), se lo clasifica como *proteína*. El peso molecular de las proteínas varía, y se nombra por tradición como *dalton* (Da). En números, un dalton es equivalente a un gramo, expresado en peso molécular gramo.

Para conocer cuántos y cuáles aminoácidos contiene un péptido o una proteína, se dispone de equipos analizadores de aminoácidos que, además, se complementan con la determinación de la secuencia con que se unen los monómeros.

El enlace peptídico es rígido y plano, y ello se debe a la *deslocalización* de los electrones del nitrógeno y del oxígeno, lo que produce un cierto carácter de doble enlace entre el carbono y el nitrógeno (señalado con línea punteada en el esquema B de la figura que sigue) sobre el cual los carbonos indicados como 1 y 2, que están unidos directamente a este enlace, se encuentran en el mismo plano, pero dispuestos en un arreglo *trans* (en lados opuestos). Sin embargo, los enlaces entre el carbono 1 y el grupo C=O, o entre el carbono 2 y el nitrógeno, pueden rotar como se indica en el esquema C, en el cual los enlaces peptídicos se muestran con línea gruesa, de modo que se genera una serie de formas, llamadas *conformaciones,* en la cadena cuyo número es mayor a medida que aumenta el número de unidades de aminoácidos.

Enlace peptídico (una amida)

Aminoácido-1 Aminoácido-2 Un dipéptido

B

C

3. Las proteínas

Consideraremos la estructura de las proteínas. En este punto es adecuado precisar que estos polímeros presentan una *estructura primaria,* que se refiere a cuántos, cuáles y cómo están unidos los aminoácidos: es decir, cuál es su secuencia en la cadena; una *estructura secundaria,* que está definida por las distintas formas que puede adoptar la cadena. La estructura secundaria es de dos tipos: como una hélice, que asemeja a las volutas o espirales de un tornillo, llamada *hélice alfa,* o como una hoja plegada que asemeja a un acordeón, llamada *lámina beta.* La probabilidad de formar una hélice o una lámina beta depende, en cierto modo, de los aminoácidos y su secuencia, es decir, de su estructura primaria. Estas estructuras tridimensionales mantienen su forma de hélice o de lámina gracias a la presencia de *puentes de hidrógeno*.*

Hay proteínas que presentan ambos tipos de estructura secundaria: las llamadas *proteínas globulares,* que son arreglos esféricos compactos,

***** Un puente de hidrógeno es una estructura en la cual el núcleo del átomo de hidrógeno (o protón), unido a un elemento electronegativo, como ocurre en los grupos OH o NH, es igualmente atraído por dos átomos electronegativos distantes: el oxígeno o el nitrógeno al cual estaba originalmente unido, y el oxígeno de un grupo CO perteneciente a un enlace peptídico u otro átomo de oxígeno o de nitrógeno.

parecidos a un ovillo, como en el caso de la mayoría de las enzimas y la mioglobina; mientras que otras proteínas presentan un sólo tipo de estructura secundaria; éstas son llamadas *proteínas fibrosas* y ejemplos de ellas son la *fibroína,* constituyente de la seda natural, con estructura de lámina beta, o el *colágeno* con estructura de hélice alfa. La disposición como ovillo o como fibra responde a la llamada *estructura terciaria*.

La *estructura terciaria* de las proteínas se origina cuando la cadena polipeptídica, bien sea como hélice o como lámina, se pliega en el espacio. Es decir, es la disposición de los dominios en el espacio.

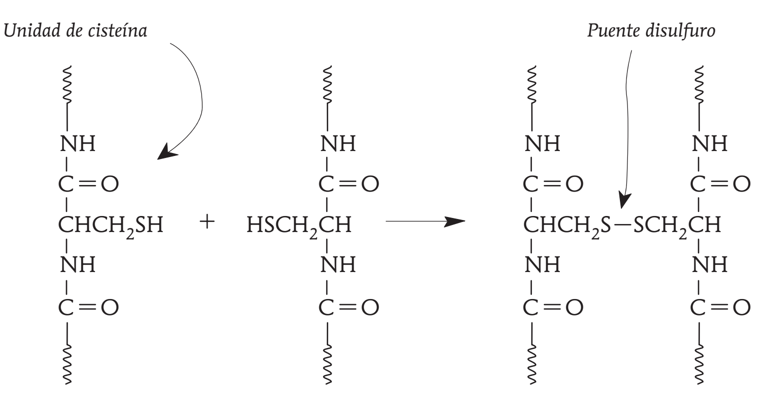
En la estabilización de la estructura terciaria, intervienen otros tipos de enlaces que mantienen unidas varias partes de la cadena, además de *puentes de hidrógeno* como, por ejemplo, ocurre entre unidades de serina. Estos otros tipos son *interacciones hidrofóbicas* entre cadenas de los aminoácidos formadas solamente por carbono e hidrógeno (no polares), como las de fenilalanina y alanina, *puentes salinos* que se generan si en esas cadenas hay grupos cargados, por ejemplo entre un grupo carboxilato de una unidad de ácido aspártico y un grupo amino de una unidad de lisina, y *puentes disulfuro* que se originan por unión de dos grupos –SH de dos unidades de cisteína, espacialmente cercanas.

$HSCH_2CHCO_2H$
NH_2
Cisteína

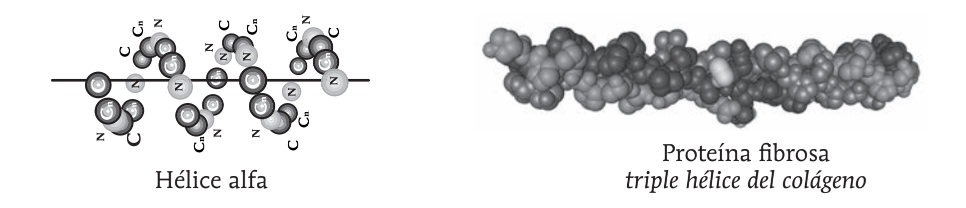
$HOCH_2CHCO_2H$
NH_2
Serina

$HO_2CCH_2CHCO_2H$
NH_2
Ácido glutámico

C_6H_5–CH_2CHCO_2H
NH_2
Fenilalanina



Finalmente, muchas proteínas están constituidas por la asociación de cadenas polipeptídicas independientes, iguales o diferentes, las cuales forman un cuerpo que corresponde a la *estructura cuaternaria* y con propiedades distintas a las de sus cadenas. Las cadenas o *subunidades* son variables en número; por ejemplo, la hemoglobina tiene cuatro cadenas, el tropocolágeno (una proteína que constituye el colágeno) tiene tres cadenas, etc.

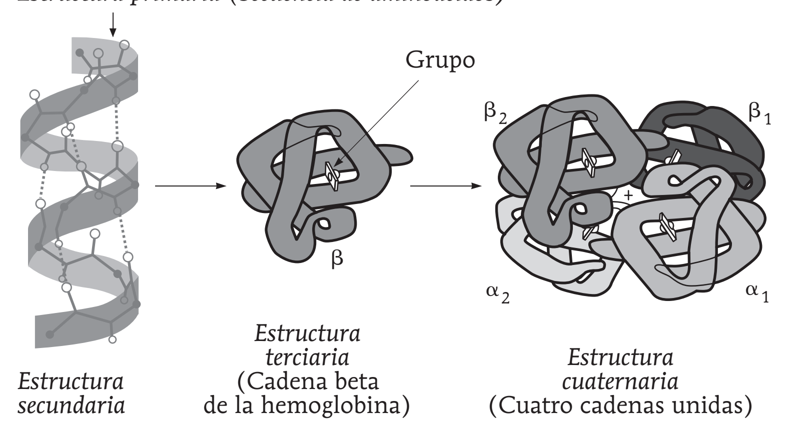


Hélice alfa

Proteína fibrosa
triple hélice del colágeno

En la figura que sigue, se ilustra la secuencia para la constitución de la hemoglobina, una proteína globular, desde un fragmento de la estructura primaria hasta la cuaternaria, según representación de Irving Geis (Copyright 1999, John Wiley)

Valina-histidina-leucina-treonina...
Estructura primaria (Secuencia de aminoácidos)

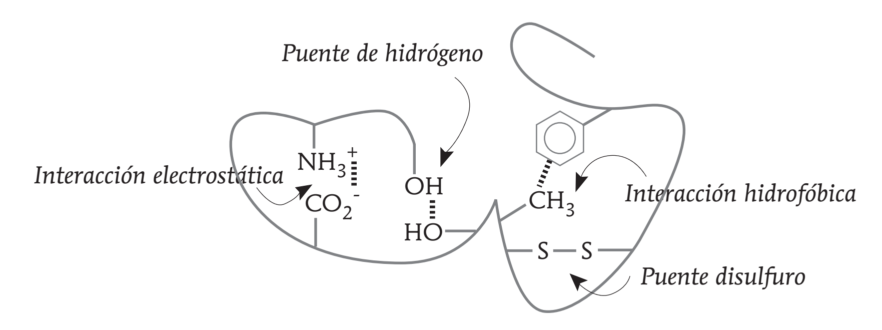


Estructura secundaria

Estructura terciaria (Cadena beta de la hemoglobina)

Estructura cuaternaria (Cuatro cadenas unidas)

Todas estas interacciones ocurren tanto en la estructura terciaria como en la cuaternaria, y se ilustran esquemáticamente para una cadena hipotética de aminoácidos, representada por el trazo continuo de la figura.



Los puentes disulfuro son los más estables, pero se pueden romper por vía enzimática o química. Un ejemplo de lo último (aunque no asociado con alimentos) se aplica en los líquidos de rizado permanente.

En la queratina, la proteína que constituye el cabello, las cadenas de aminoácidos están unidas por puentes disulfuro, además de puentes salinos formados por interacción electrostática, y otros. Cuando el cabello se humedece, se estira (el cabello mojado es más largo que el seco), porque el agua (pH 7) destruye alguno de los puentes salinos, pero los puentes disulfuro permanecen inalterados entre las cadenas. Al enrollar el cabello húmedo y dejarlo secar, se establecen otros puentes salinos distintos a los primeros, y el cabello adopta la "forma del rollo". Sin embargo, esta nueva disposición de las cadenas no es permanente y, con el tiempo y la humedad del medio, se revierte el proceso, obteniéndose la disposición original de las cadenas de proteínas, ya que los puentes salinos no son suficientemente fuertes para permanecer inalterados. Pero los puentes disulfuro sí lo son y, para lograr una nueva distribución de las cadenas de la queratina, es necesario romperlos. Ello se logra con una sal del ácido tioglicólico ("solución reductora") que, al romper la unión S-S, permite mover las cadenas individuales durante el enrollado. Una vez que esto se hace, deben restablecerse los puentes disulfuro, pero ahora en las diferentes posiciones de las cadenas que se logra con el enrollado. Para ello, se emplea un oxidante (conocido como "solución neutralizadora"), generalmente agua oxigenada, perborato de sodio, bromato de sodio y otros. El fuerte olor a amoníaco de la solución reductora se debe a que esta solución tiene un 5-6% de ácido tioglicólico y un 2-3% de amoníaco.

Las lociones para alisar el pelo se basan en el mismo principio, pero en este caso no se enrolla el cabello.

Las proteínas se *desnaturalizan* y no son capaces de cumplir con las funciones celulares cuando su forma es alterada por algún factor externo.

En la estructura cuaternaria, las subunidades se separan o cambia su posición espacial. La desnaturalización puede modificar también la estructura terciaria, lo que implica la interrupción de los enlaces covalentes (puentes disulfuro) y no covalentes (interacciones electrostáticas, hidrofóbicas y puentes de hidrógeno) entre las cadenas R de los aminoácidos.

En la desnaturalización de la estructura secundaria, las proteínas pierden los patrones de repetición representados por la hélice alfa o la lámina beta y adoptan formas aleatorias. La estructura primaria no se altera por desnaturalización, pero los enlaces peptídicos pueden hidrolizarse y se separan los aminoácidos individuales, en cuyo caso deja de ser la proteína o el péptido originales. En general, la desnaturalización es un proceso irreversible, aunque hay algunas técnicas para *renaturalizar* la proteína.

Cuando se cocina un alimento, sus proteínas se desnaturalizan; por esta razón, la clara de los huevos crudos es transparente y líquida; pero en los huevos cocidos, es una masa sólida, opaca y blanca. Hay varias maneras para desnaturalizar las proteínas: por métodos físicos, como el aumento de la temperatura, en el ejemplo de la clara de huevo; o métodos químicos, como ocurre en la formación de la *cuajada* cuando se añaden unas gotas de jugo de limón o de vinagre (un medio ácido) a la leche; este proceso implica la desnaturalización de la caseína y su precipitación.

Cualquier efecto que desorganice las estructuras cuaternarias, terciarias o secundarias, como calor, agentes químicos, variaciones del pH, o el añadido de sustancias que cambien las características del medio, como alcohol, acetona, disolventes orgánicos, detergentes y otros, desnaturalizan las proteínas. Las proteínas de los alimentos que ingerimos, especialmente si son elaborados (cocidos, marinados, etc.), están desnaturalizadas o se desnaturalizan en su paso por el tracto digestivo. Esto ayuda a la hidrólisis de las cadenas proteicas para producir los aminoácidos que son absorbidos por el organismo y cumplen así su función nutricional.

4. Clasificación de las proteínas

Las proteínas son moléculas de gran complejidad y su clasificación toma en cuenta varios aspectos. Consideraremos dos atributos fundamentales: su conformación y su composición química.

1. *Según su conformación* (forma que adopta la proteína), hay *proteínas fibrosas* y *proteínas globulares* lo que depende básicamente de las estructuras secundaria y terciaria, como se indicó anteriormente.

Las proteínas fibrosas se componen de cadenas polipeptídicas alineadas y paralelas. Esta organización puede producir dos tipos de macroestructuras. En la primera, las cadenas dobladas como hélices alfa se trenzan sobre sí mismas formando una fibra, es caso del colágeno de los tendones o la α-queratina del cabello. En la segunda, las láminas beta se acomodan paralelamente, como para la α-queratina de la seda natural. Las proteínas fibrosas corresponden a los soportes estructurales de los tejidos, por lo que se conocen también como *escleroproteínas*; son insolubles en agua y en soluciones salinas diluidas y, en general, más resistentes a los factores que desnaturalizan las proteínas.

Las proteínas globulares son conformaciones de cadenas polipeptídicas que se enrollan sobre sí mismas formando una especie de madeja. La mayoría son, en mayor o menor proporción, solubles en agua y, por lo general, desempeñan funciones de transporte en el organismo. Las enzimas, cuyo papel es la catálisis de las reacciones bioquímicas, son proteínas globulares, también lo son la hormona del crecimiento, la insulina, la prolactina (hormona que estimula la secreción de la leche), la tirotropina (hormona estimulante de la tiroides), etc.

2. *Según su composición,* hay *proteínas simples,* formadas solamente por aminoácidos, y *proteínas conjugadas,* que tienen además de las cadenas de aminoácidos una porción no proteica conocida como *grupo prostético.*

Entre las proteínas simples, agrupadas de acuerdo a su solubilidad y otras propiedades físicas, tenemos:

a. *Albúminas*. Son de bajo peso molecular y solubles en agua. Algunos ejemplos son la albúmina de la clara del huevo, la lactoalbúmina de la leche, la seroalbúmina de la sangre, la leucosina de los cereales, y la legumelina en las semillas de las leguminosas.

b. *Globulinas*. Son solubles en soluciones salinas y casi insolubles en agua. Ejemplos son las seroglobulinas y la β-lactoglobulina de la leche, la miosina y la actina de la carne, y la glicinina en los granos de la soya.

c. *Glutelinas*. Solubles en medios ácidos muy diluidos, como la glutenina del trigo y la oryzenina del arroz.

d. *Prolaminas*. Son solubles en etanol e insolubles en agua. Estas proteínas poseen grandes cantidades de prolina y ácido glutámico, por ejemplo la zeína del maíz, la gliadina del trigo y la hordeína de la cebada.

e. *Escleroproteína*s. Son insolubles en agua y resistentes a la hidrólisis; son proteínas fibrosas con funcionalidad estructural: el colágeno de los tejidos musculares, la elastina, un componente de los tendones, y la queratina del pelo.

f. *Histonas*. Se trata de proteínas básicas caracterizadas por su alto contenido de lisina y arginina. Son solubles en agua y precipitan en soluciones de amoníaco. Forman parte de los *cromosomas* que regulan la expresión de los *genes.*

g. *Protaminas.* Son de bajo peso molecular, entre 4.000 hasta 8.000 Da, ricas en arginina; por ejemplo, la clupeína y la escombrina de los pescados; por su bajo peso molecular, son más bien clasificadas como polipéptidos.

Las proteínas conjugadas se agrupan de acuerdo al grupo prostético en:

a. *Fosfoproteínas*. Ésta es una comunidad importante dentro de muchos alimentos ricos en proteínas. Tienen grupos fosfato que se enlazan a los grupos hidroxilos de la serina y la treonina. En este conjunto están la caseína de la leche y las fosfoproteínas de la yema del huevo.

b. *Lipoproteínas*. Son combinaciones con lípidos (ver capítulo III); son abundantes en la yema del huevo.

c. *Nucleoproteínas*. Son combinaciones con ácidos nucleicos (en ARN o ADN) y se encuentran en el núcleo de la célula.

d. *Glicoproteínas*. Son combinaciones con carbohidratos, por ejemplo, la ovomucina del huevo. También forman parte de los anticuerpos y de ciertas hormonas, como la hormona luteinizante, que induce la secreción de la testosterona en el hombre, y la ovulación e iniciación del cuerpo lúteo en la mujer durante la fecundación.

e. *Cromoproteínas*. Se trata de proteínas coloreadas que contienen otros grupos químicos responsables del color, por ejemplo, un grupo heme en la hemoglobina, la mioglobina y la clorofila. Estas proteínas también se denominan *metaloproteínas,* por presentar un metal asociado al grupo heme: hierro en la hemoglobina y mioglobina, y magnesio en la clorofila.

La clasificación, de acuerdo a las funciones específicas, se indicó al comienzo del capítulo: es así como las proteínas tienen la mayor variedad de funciones atribuibles a una familia de biomoléculas, son específicas para cada una y actúan a través de la unión selectiva con otras moléculas.

Consideraremos algunas de las proteínas más abundantes en los alimentos animales y vegetales.

5. Proteínas de la carne

Cuando la carne se somete al calor húmedo, por ejemplo durante el hervido, parte de sus proteínas se desnaturalizan y se hidrolizan, liberando péptidos o proteínas solubles que se agrupan formando micelas en agua pero, al progresar el calentamiento, forman la espuma característica de las primeras etapas del hervido de la carne, y luego la espuma colapsa y forma un sólido gris: se pierde el estado coloidal.

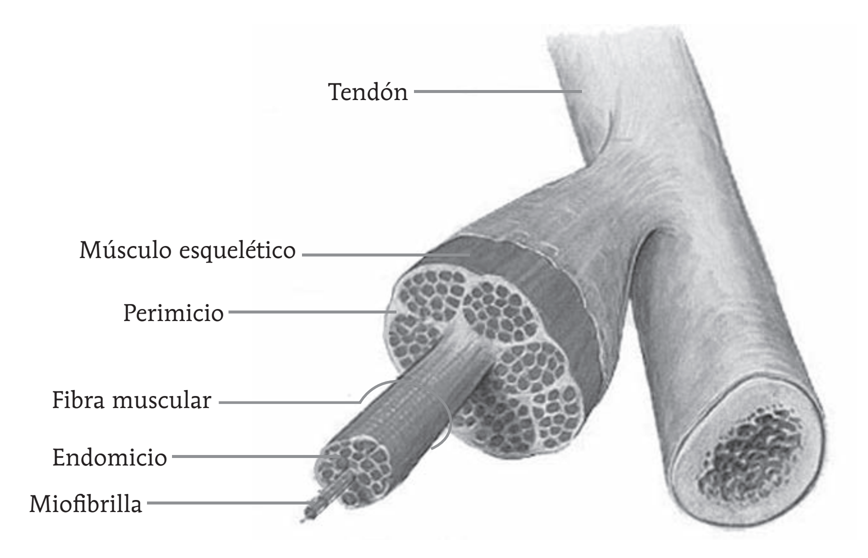
Hay tres grupos importantes de proteínas de la carne: las *estructurales*: colágeno y elastina; las *contráctiles*: miosina y actina, y las *transportadora*s: mioglobina, hemoglobina.

5.1. Colágeno

El colágeno es una proteína fibrosa que forma parte de tendones, huesos, piel y cartílagos. Constituye una cuarta parte del total de las proteínas de la carne. Hay varios tipos de colágeno; el más abundante, el *tropocolágeno*, está compuesto de tres cadenas iguales que forman una triple hélice, y proporcionan dureza a la carne, ya que se incorpora a la masa muscular a través de la fina capa del tejido conjuntivo que rodea el músculo (*perimisio externo*) y de las prolongaciones que separan los diferentes fascículos del músculo (*perimisio interno* o *endomisio*). En el colágeno, la glicina integra aproximadamente la tercera parte de los aminoácidos totales y le siguen, en abundancia, la prolina e hidroxiprolina.

El colágeno se desnaturaliza: se acortan las cadenas y se destruye la estructura de triple hélice. La temperatura de desnaturalización depende del contenido de prolina e hidroxiprolina, lo cual a su vez, es consecuencia de la especie animal: la carne de pollo es más blanda que la de res. El colágeno de algunos peces de aguas frías se desnaturaliza a 20 ºC, y su carne es frágil, pero, en general, se requiere mayores temperaturas. Durante el cocinado de la carne, el colágeno se solubiliza y forma gelatina, que le imparte la viscosidad a los guisos. Siendo el colágeno abundante en la piel, tendones, sistema vascular y ciertas vísceras, estos “residuos” de matadero se usan como materia prima para la obtención de la gelatina comercial (ver capítulo VIII).

La *elastina* forma parte del tejido conectivo elástico: los ligamentos. Está en menor proporción que el colágeno y, a diferencia de éste, posee muy poca hidroxiprolina. Frente a los cambios de temperatura, se comporta como el colágeno.



5.2. Miosina y actina

La *miosina* y la *actina* intervienen en la contracción y relajación de los músculos, y ambas integran alrededor del 90% de las proteínas musculares que se agrupan formando las *miofibrillas,* las cuales se juntan para componer los fascículos.

La miosina es la proteína fibrosa más abundante del músculo esquelético con una porción globular que tiene actividad de

ATP*, y representa entre el 60 y 70% de las proteínas totales. Tiene filamentos de 1,5 μm de longitud que están formados por dos cadenas idénticas de 230 kDa cada una, y 4 cadenas livianas de 20 kDa cada una. Tienen estructura a-helicoidal ininterrumpida, con abundancia de leucina, alanina y ácido glutámico. En la contracción muscular intervienen otras dos proteínas menores: *tropomiosina y troponina.*

La tropomiosina recubre los sitios activos de la actina, de modo que interrumpe la interacción actina-miosina. La función moduladora de la tropomiosina depende de la interacción con la troponina en presencia de iones de Ca^{2+}. Mientras la concentración de iones calcio sea alta y exista ATP, los ciclos de formación y descomposición del complejo de miosina-actina continuarán y las fibrillas podrán contraerse y relajarse. Por el contrario, en ausencia de ATP, el complejo actina-miosina se estabiliza y no puede ocurrir la relajación de las fibrillas, lo cual explica la rigidez del rígor mortis. A temperatura normal el rígor mortis suele aparecer a las 3-4 horas después del deceso y el efecto es completo a las 12 horas; pero el tiempo es variable dependiendo de la especie animal, de enfermedades y del estrés previo al sacrificio.

El rígor mortis es crucial en la tecnología cárnica, puesto que es uno de los factores que determinan la dureza de la carne. Por ello, en mataderos industrializados, es frecuente el pretratamiento del ganado en pie que incluye el aturdimiento e insensibilización para disminuir el estrés antes de la matanza.



Cuando la carne es congelada inmediatamente después de sacrificar al animal, ocurre un fenómeno llamado *acortamiento por el frío*, mediante el cual la carne reduce un tercio de su volumen, con la consecuente pérdida de agua, vitaminas, minerales y proteínas solubles, es decir, disminuye su calidad nutricional. Además la carne se endurece.

El ablandamiento de la carne se logra por varias vías; una de ellas es la denominada *maduración,* que implica la conservación de la carne por refrigeración, sin llegar a la congelación. Sin embargo, esta técnica puede llevar a la alteración del producto si no está bien

***** La hidrólisis de ATP (adenosina trifosfato) libera una unidad de fosfato y suficiente energía para que ocurra la reacción que permite su unión con la actina durante el proceso de contracción-relajación muscular.

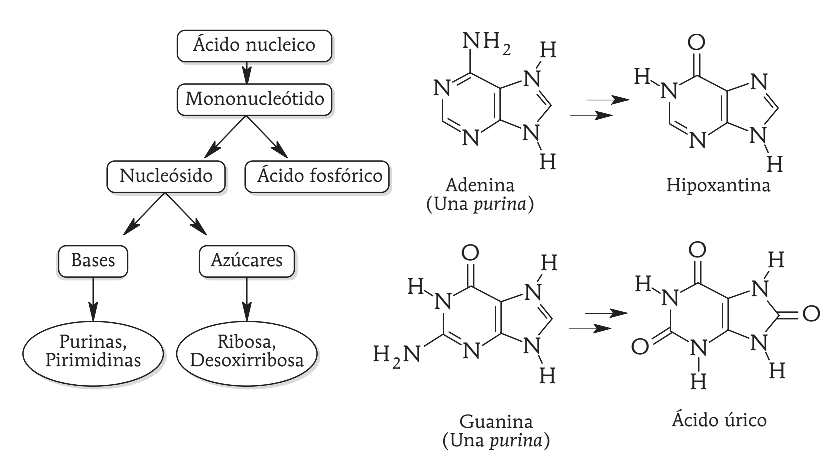
refrigerado; las alteraciones incluyen la proliferación de bacterias y de otros microorganismos que producen variaciones en las características organolépticas: se desarrollan cambios de los aromas debido a la formación de hipoxantina, y puede proceder hasta la producción de olores desagradables, provenientes de la descomposición microbiana o del enranciamiento de la grasa asociada a la carne. El color también cambia, porque se oxida la mioglobina. En este proceso, el colágeno no sufre alteraciones importantes.

La *hipoxantina* es producto de la descomposición de los *ácidos nucleicos*, los cuales son polímeros de *mononucleótidos* que forman parte de las nucleoproteínas. Constituyen los genes y participan en la transmisión de los caracteres hereditarios: intervienen en los procesos de diferenciación, porque almacenan la información para el desarrollo de las células y sus organelos.*

Las nucleoproteínas se descomponen como otras proteínas y con ello ocurre la formación de los derivados de las bases purínicas y pirimidínicas, como la hipoxantina y el ácido úrico. Como puede apreciarse en el esquema a continuación, hay varios pasos que se suceden durante la descomposición de los ácidos nucleicos y que se ilustran solamente con el nombre genérico de las especies que se forman. Nótese que la hipoxantina proviene de la adenosina, mientras que el ácido úrico se forma a partir de la guanina, ambas: adenina y guanina son *bases purínicas*.

***** En la estructura de los genes, interviene una cadena de aminoácidos (parte proteica) y una parte prostética (ácidos nucleicos) formada por bases *purínicas* y *pirimidínicas*, ácido fosfórico y dos tipos de azúcares, que los diferencian: la desoxirribosa, constituyente de los **á**cidos **d**esoxirribo**n**ucleicos (ADN), y la ribosa que conforma los **á**cidos **r**ibo**n**ucleicos (ARN). Ambos están asociados a proteínas formando complejos supramoleculares como son los *ribosomas*. Las partes se mantienen unidas a través de: a) enlaces iónicos (interacciones electrostáticas) en el caso de las histonas (las cargas positivas repetidas de la histonas forman asociaciones electrostáticas con los grupos fosfato negativos del ADN), y b) interacciones no covalentes relativamente débiles, tales como puentes de hidrógeno, interacciones hidrofóbicas y fuerzas de Van der Waals.

Degradación de ácidos nucleicos



La carne roja y los mariscos son ricos en purinas (adenina y guanina), provenientes de las mitocondrias de las células musculares que proporcionan ADN y ARN. Su metabolismo conduce a hipoxantina y ácido úrico. El último está asociado a enfermedades como la *gota*, producida cuando los cristales de urato monosódico se depositan en las articulaciones y en los tejidos adyacentes. El ácido úrico, en condiciones no patológicas, se elimina por la orina. Hay factores hereditarios que predisponen a la acumulación del ácido úrico y al desarrollo de la gota.

Durante la cocción, el ablandamiento de la carne ocurre por destrucción del perimisio interno y externo, pero también se desnaturalizan y se hidrolizan las proteínas de las miofibrillas. Estos cambios, asimismo se logran artificialmente con el añadido de cloruro de calcio y choques eléctricos después del sacrificio que estimulan la contracción y relajación de la musculatura, y finalmente, con el empleo de *enzimas proteolíticas* o *proteasas*. Las enzimas proteolíticas son proteínas que actúan sobre las diversas estructuras proteicas, incluyendo la hidrólisis de los enlaces peptídicos. Las enzimas llamadas *catapsinas* son de este tipo y son componentes naturales de la musculatura que intervienen durante el proceso de maduración (ablandamiento) de la carne. Como esta maduración natural suele ser prolongada (doce días o más), el proceso puede acelerarse artificialmente mediante la adición de enzimas proteolíticas externas.

El proceso de ablandamiento natural de aves tradicionalmente duras, como el pato o el faisán, es debido a estas enzimas proteolíticas endógenas, cuando los animales recién sacrificados se dejan "madurar" colgándolos de los picos por un tiempo que varía de acuerdo al ave. En épocas pasadas, era frecuente dejar colgados los faisanes hasta que el cuerpo se le desprendiera la cabeza.

De las enzimas proteolíticas externas, la *papaína*, extraída del zumo de la lechoza verde, es la más empleada; le sigue la *ficina* del higo y la *bromelina* de la piña. También las hay de origen fúngico y bacteriano. En general, se usan en combinaciones con otros ingredientes, como fosfato de calcio, glutamato de sodio, etc., bien sea esparcidas sobre la superficie de la carne o sumergiendo la carne en soluciones de las enzimas en agua-alcohol.

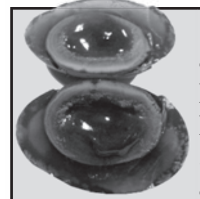
5.3. Mioglobina

Es la proteína encargada del transporte del oxígeno al músculo; está formada por una sola cadena polipeptídica, dispuesta en su mayoría como hélice alfa. Es la responsable del color de la carne (ver capítulo V).

6. Proteínas del huevo

Las proteínas el huevo se ubican en la clara y en la yema.

La clara de huevo es una solución coloidal de proteínas en agua; en ellas, la *albúmina* es casi un 90%, siendo el resto otras proteínas y una pequeña cantidad de minerales, materiales grasos, vitaminas y glucosa.



La glucosa es la responsable de oscurecer el huevo en las conservas de larga duración. Es el caso del *huevo centenario*, un aperitivo de la cocina cantonesa que se obtiene sumergiendo por varios meses, huevos de diferentes aves en un medio alcalino. Estos huevos adquieren color marrón-verdoso, textura gelatinosa y aroma desagradable para algunos degustadores.

La albúmina comprende varias proteínas; la principal: *ovoalbúmina* (54%) es rica en puentes disulfuro y es aprovechada en la industria alimentaria por su capacidad de formar espumas estables: el merengue. Es una proteína globular de reserva que proporciona los nutrientes para el crecimiento del embrión. Se desnaturaliza con cierta facilidad, originando

restos de cisteína con el SH libre. La descomposición de los restos de cisteína origina sulfuro de hidrógeno, que es responsable del olor a huevo podrido. Acompañan a la ovoalbúmina, la *conalbúmina* (13%) y *lisozima* (3%), con actividad antimicrobiana que favorece la conservación; el *ovomucoide* y la *ovomucina* (2-4%) son glicoproteínas que se enlazan a la tripsina en el tubo digestivo dificultando la digestión, pero que se inactivan por el calor (el huevo crudo es, en ocasiones, pesado de digerir), además de otras proteínas menores enlazadas a vitaminas del complejo B.

El ovomucoide es la proteína con mayor incidencia en respuestas alérgicas al huevo, probablemente debido a su mayor resistencia tanto al calor como a la acción enzimática digestiva.

La composición aproximada de la yema de huevo es de un 45-50% de agua, 10-15% de proteínas, 30-40% de lípidos: triglicéridos y lecitina, y el resto son minerales, vitaminas y un porcentaje muy reducido de carbohidratos. Hay varias proteínas presentes, generalmente asociadas con otras moléculas; son proteínas conjugadas con lípidos, carbohidratos y fosfatos. Es el caso de livetina, lipovitelina, lipovitelinina, fosvitina y otras. Estas proteínas tienen alto contenido en serina, pero son escasas en triptófano, cisteína y metionina y, en general, actúan como acomplejantes del hierro.

7. Proteínas de la leche

Las principales proteínas de la leche corresponden a la *caseína* y a las *proteínas del lactosuero*. Una vez separada la grasa y coagulada la caseína, queda un residuo que se conoce como suero de leche o *lactosuero,* en el cual las principales proteínas son *lactoalbúmina* y *lactoglobulina,* y cantidades pequeñas de otras proteínas, como enzimas e inmunoglobulinas.

Como en otros casos de sistemas coloidales, las proteínas de la leche forman micelas. Cuando se calienta la leche, se pierde la organización micelar, se forma una espuma de gran volumen debido a la incorporación de vapor de agua, y la leche se "bota" al momento de la ebullición.



7.1. Las caseínas y el queso

Las caseínas son fosfoproteínas sintetizadas exclusivamente en las glándulas mamarias; en la leche de vaca, representan un 80% del total de las proteínas, pero en la leche humana sólo alcanzan la mitad. El número de aminoácidos en las caseínas es alrededor de doscientos. Desde el punto de vista estructural, hay cuatro caseínas: αs1, αs2, β-caseínas (23-26 kD) y κ-caseína, la última de menor tamaño (19 kD). Existen otras fracciones menores de caseína que son producidas por la *proteólisis* (hidrólisis de las proteínas) de la β-caseína. La proporción de cada tipo de caseína depende de la especie animal y de las variantes genéticas. Por ejemplo, el contenido de κ-caseína es del 3% en leche de búfala, 13% en leche de vaca y 26% en la materna.

Las caseínas son poco solubles en agua y carecen de estructuras secundarias o terciarias definidas. En la leche, se encuentran formando una dispersión coloidal bajo la forma de micelas, cuyo diámetro varía de 60-450 nm. Teniendo las caseínas grupos fosfatos, éstos interaccionan con iones calcio y tal asociación estabiliza las micelas. Esta propiedad es particularmente importante para las α-caseínas que poseen de ocho a nueve grupos fosfatos en su estructura. La β-caseína presenta cinco grupos fosfato y por eso tiene menor capacidad de asociación con el calcio.

La κ-caseína presenta una estructura un poco distinta a las anteriores: posee un sólo grupo fosfato y, por ello, las interacciones con iones calcio son mucho menores. Tiene en su estructura una zona de cargas positivas, producto de la acumulación de aminoácidos catiónicos. Esta zona positiva permite la interacción con polisacáridos aniónicos, como son los carragenanos (ver capítulo VIII). Estos hidrocoloides mantienen la textura cremosa de productos lácteos blandos, como yogur, cremas de leche, helados, quesos blandos, etc. La κ-caseína además presenta un trisacárido unido al segmento del aminoácido treonina de la porción polipeptídica.

La cadena de κ-caseína se fragmenta fácilmente por hidrólisis enzimática, rompiéndose el enlace entre una fenilalanina en la posición 105 y una metionina en la 106 de la cadena*. Cuando esto ocurre, se produce un fragmento hidrofóbico llamado para-κ-caseína, que permanece unido las otras caseínas en la micela, mientras que el fragmento

***** En la estructura primaria de una proteína, la ubicación de los diferentes aminóacidos se indica con un número, contando a partir del aminoácido que tiene el grupo carboxilato libre.

hidrofílico, un macropéptido que contiene el trisacárido, pasa al agua, quedando libre en solución. La pérdida de la región hidrofílica desestabiliza las micelas y procura la agregación de las mismas, es decir, el *coloide flocula* y se forma la cuajada. La coagulación de la caseína es el paso clave para la manufactura del queso.

Hay una enorme variedad de quesos que va desde quesos frescos, generalmente de pasta blanda, perecederos a corto plazo, y quesos madurados con diferente textura de la pasta y con mayor tiempo de vida. Esta variedad se explica por dos hechos fundamentales: el tipo de leche y las prácticas de preparación del queso. Esto último comprende factores como la composición de la microflora incorporada a la leche de acuerdo al tipo de queso deseado, el tipo de coagulación relacionado a las enzimas coagulantes, la temperatura, el pH, los efectos osmóticos, la concentración de iones calcio y otras sales, y finalmente, los procesos mismos de manufactura que incluyen corte de la cuajada, agitación, tratamientos del queso, maduración y otros.

La *coagulación* de la caseína ocurre fundamentalmente por dos procesos: el primero consiste en *aumentar la acidez,* lo cual reduce la ionización de los grupos fosfato y, en consecuencia, disminuye los puentes salinos fosfato-calcio. Al acercarse al punto isoeléctrico de la proteína (aproximadamente pH 4,5), ésta disminuye su naturaleza iónica, y con ello la habilidad de permanecer como micela rodeada de agua, por lo cual se agregan las micelas que forman la cuajada poco mineralizada. Es así como el fundamento de la precipitación ácida de la caseína es la *desmineralización* gradual de las micelas, al migrar el calcio de los fosfatos hacia la fase acuosa por acción de los iones hidrógeno (H^+), proporcionados por el ácido. La acidificación natural de la leche es resultado de la presencia de ácidos orgánicos como láctico, acético y cítrico, producidos durante la *fermentación láctea* inducida por microorganismos presentes en la leche.

El segundo, el *proceso enzimático*, se basa en la proteólisis de la κ-caseína, que origina la para-κ-caseína, la cual interviene en la estabilización de las micelas de fosfocaseinato de calcio. La proteólisis es producida por enzimas coagulantes (*cuajos*), y ocurre en dos etapas. En la primera, tiene lugar la hidrólisis enzimática de la κ-caseína, indicada arriba; y, en la segunda etapa, ocurre la precipitación del resto de las caseínas que componen la micela y junto con los iones calcio forman una red o malla tridimensional de fosfocaseinato de calcio que es el origen de la

cuajada. Es esencial disponer de una determinada concentración de calcio iónico en el medio para que se produzca la segunda fase de la coagulación. Por tanto, la cuajada y los quesos provenientes de un proceso enzimático son ricos en calcio.

Reacción 1:

$$\kappa\text{-Caseína} \xrightarrow{\textit{Enzima}} \text{Para-}\kappa\text{-Caseína} + \text{Macropéptido de caseína}$$

(Soluble en agua)

Reacción 2:

$$\kappa\text{-Caseína} + \alpha\text{-Caseína} + \beta\text{-Caseína} + \text{Para-}\kappa\text{-Caseína} \xrightarrow{Ca^{+2}} \text{Fosfocaseinato de calcio}$$

(Cuajada)

La temperatura es crucial en el proceso de coagulación, tanto en la enzimática como en la ácida, así como lo son la concentración de iones calcio, el pH de la leche y, por supuesto, la concentración y calidad de la enzima (para la coagulación enzimática).

La cuajada ocluye más del 80% de la grasa de la leche, por ello los quesos grasos se hacen con leche entera. Desde su formación, la red de fosfocaseinato de calcio experimenta una contracción gradual (*sinéresis*) que expulsa una gran porción de la fase acuosa de la leche: el suero, el cual contiene la mayor cantidad de lactosa, proteínas, minerales, etc., así como microorganismos.

Hay varias enzimas proteolíticas capaces de coagular la leche; las más frecuentes son de origen animal: la *renina,* que se obtiene del estómago de los terneros lactantes y se conoce como *cuajo animal*, contiene las enzimas: quimiosina, pepsina y tripsina, entre otras. Este tipo de enzimas se encuentra también en el estómago de otras especies de animales.

Los problemas de suministro de cuajo animal y la expansión de la industria del queso a partir de la década de los cuarenta forzaron la búsqueda de enzimas alternativas; así, se emplean proteasas provenientes de microorganimos (*cuajo microbiano*), más económico y apropiado para quesos frescos. Adicionalmente, algunos vegetales son empleados como sustitutos de renina y se utilizan especialmente para quesos típicos locales de la zona del Mediterráneo. Una planta clásicamente empleada es el cardón, con proteasas semejantes a la pepsina y quimiosina.

Las principales diferencias entre las cuajadas enzimática y ácida se pueden resumir a continuación:

Factor	Cuajada enzimática	Cuajada ácida
Tiempo de cuajado	Moderado (10-60 min.)	Variable: instantáneo o varias horas
Textura de la cuajada	Elástica	Friable
Grado de mineralización	Mineralizada	Desmineralizada
Sinéresis	Alta	Leve
Retención de agua	Variable	Alta
Rendimiento	Variable	Alto
Estabilidad / durabilidad	Variable, según la humedad	Alta

Datos tomados de : www.alfa-editores.com/web/indez.php?optio=com_content&task=VIEW&ID=2502

La caseína tiene diferentes usos, no sólo en la industria alimenticia, donde se emplea para derivados lácteos, cárnicos y productos de repostería, sino también se ha utilizado en la clarificación de vinos. Otros usos aprovechan su capacidad de formar películas resistentes, utilizadas en embalajes, así como aditivo para tintas y pinturas.

7.2. Las proteínas del lactosuero

Representan el 20% de las proteínas de la leche y se definen como aquellas que permanecen en solución después de precipitar la caseína. Las principales son α-*lactoalbúmina* una metaloproteína rica en triptófano y, por ello, generadora de serotonina, y de ahí su importancia nutricional. Interviene en la síntesis de la lactosa, lo que corresponde a la respuesta de los procesos hormonales que ocurren durante la lactancia. Es una proteína globular, con puentes disulfuro y con zonas de hélice α y zonas de hoja plegada β.

La β-*lactoglobulina* no se encuentra en la leche humana, pero constituye la proteína más abundante en el lactosuero bovino, donde actúa como transportadora de ácidos grasos en el tracto digestivo de los rumiantes. La *lactoferrina* es una glicoproteína fijadora del hierro; en su estructura secundaria, predomina la hélice α. Su concentración en la leche humana es

mayor en la etapa del calostro y se mantiene alta durante la lactancia; actúa como protectora frente al ataque de microorganismos. Hay preparaciones comerciales que la incluyen en alimentos para infantes. Las *inmunoglobulinas* constituyen parte del sistema de defensa contra microorganismos, son las proteínas más pesadas del lactosuero (150 kD) y, como la lactoferrina, son más abundantes en el calostro, y operan como sistema de defensa en el tubo digestivo del lactante.

El suero producido en la industria quesera puede convertirse en un verdadero problema de contaminación de los efluentes de esas industrias. Tradicionalmente, el suero era utilizado como parte de la alimentación de reses y cochinos, que frecuentemente formaban parte de la ganadería de las granjas y que a su vez producían sus propios quesos, pero para sistemas industrializados fue necesario buscar una alternativa. Así, el suero es ahora aprovechado como fuente de lactosa, proteínas y minerales. Un suero fresco típico tiene un 6% de sólidos totales, que se reparten en 4,6% de lactosa, 0,7% de proteínas y 0,7% de minerales. La producción de los sólidos del suero tiene varias tecnologías, en especial cuando se requiere mantener, en lo posible, la estructura de sus proteínas originales. Del suero, se puede obtener lactoferrina y lactoperoxidasa, ambas con fuerte actividad antimicrobiana, y, como se indicó, utilizadas en fórmulas infantiles y para deportistas. También se obtienen lactosa, glucosa y galactosa, pero principalmente, lactulosa, lactitol y ácido lactobiónico (ver capítulo II). La lactulosa previene el crecimiento de bifidobacterias, pero es laxante si se consume en grandes cantidades. El lactitol es usado como edulcorante, y el ácido lactobiónico es un acidificante alimentario, utilizado además en fórmulas cosméticas.

8. Proteínas vegetales. Su papel en el pan

Las leguminosas, granos, son reconocidas como fuentes de proteínas vegetales, y han sido y son integrantes de peso de la alimentación de los pueblos de varias culturas. Su composición en nutrientes varía poco, a excepción del maní y soya que destacan por su contenido en lípidos de hasta un 18%, a diferencia de otras leguminosas con un 4% aproximado.

Los granos secos contienen alrededor de un 20% en peso de proteínas y, debido a este alto porcentaje, las semillas de leguminosas son un complemento frecuente de los piensos para animales de cría. Hay una variedad importante de granos para la alimentación humana que ofrecen una buena proporción de aminoácidos esenciales comparables a

los suministrados por los cereales, aunque en los últimos están en menor proporción.

Una leguminosa particularmente significativa en la alimentación es la *soya*. Esta semilla es rica en aceites y en proteínas similares a las animales, por lo cual es usada en varios productos elaborados para reemplazar, total o parcialmente, la materia prima de origen animal. El contenido de aceite y de proteína alcanza un 60% aproximadamente del peso seco de la semilla (proteína 40% y aceite 20%) y los carbohidratos un 35%. Gracias a su aporte proteico, se emplea en fórmulas para alimentación como harina de soya, que es económicamente competitiva con la harina de pescado. Igualmente, su alto valor proteico la hace un buen sustituto de la carne y de la leche y sus derivados: el *tofu* es un queso producido por la coagulación de las proteínas de soya.

Aunque el tofu tiene larga data en la cultura oriental, curiosamente hay pocas evidencias del consumo de leche de soya en épocas pasadas, es sólo en el siglo XX cuando ésta toma el mercado internacional.

La leche de soya es una emulsión estable del aceite de soya en agua más proteínas, cuyo contenido en peso (pero no en calidad) es próximo al de la leche de vaca; por esta razón, se indica que nutricionalmente la leche de soya es cercana a la leche de vaca, pero el perfil de aminoácidos es distinto: no tiene caseína. Contiene poco calcio aprovechable, por lo cual los productos comerciales de soya están enriquecidos con sales de calcio. A diferencia de la leche de vaca, tiene pocas grasas saturadas y, por su origen vegetal, no tiene colesterol. No contiene galactosa, y por ello puede sustituir a la leche materna o a la de vaca en fórmulas para infantes con galactosemia. Es una buena fuente de lecitina y vitamina E.

Los análogos de quesos producidos con proteínas de soya contienen otros ingredientes no lácteos (arroz, almendras, etc.); sus aromas difieren de los quesos de leches de mamíferos, y son principalmente consumidos por individuos con intolerancia a la lactosa o por razones culturales, religiosas o simples preferencias, como en el caso de los vegetarianos.

Aunque la alergia a la soya es menos frecuente que otras alergias, como al maní o a productos lácteos, hay casos citados y su origen son las proteínas. Algunos efectos negativos han sido atribuidos a los productos

de soya, tales como la disminución de la fertilidad en hombres, pero sin estudios concluyentes.

Los cereales son otra fuente de proteínas vegetales, las cuales están ubicadas en el embrión y constituyen el *gluten*. El gluten es una glicoproteína que representa un 80% de las proteínas del trigo y está compuesta de *gliadina* y *glutenina*. El gluten es responsable de la formación y estabilidad de la red tridimensional de la masa de pan, en la cual se ubican las moléculas de almidón. Constituye una *espuma* que se origina durante la fermentación de la masa de harina. También promueve la consistencia elástica y esponjosa de los panes y masas horneadas. Por ser la gliadina una proteína rica en cisteína, hay una cantidad considerable de puentes disulfuro que se forman estabilizando la red tridimensional.

El contenido de gluten en la harina determina su principal uso. Así, en general, hay dos tipos de harina: *la fuerte* cuyo contenido en proteínas es del orden de 12-14% y las débiles con un 6%. Entre ellas, hay toda una gama de harinas con valores intermedios en contenido proteico.

El contenido de gluten depende de la variedad del trigo. Los trigos *duros*, con alto contenido de proteína, producen una harina fuerte, apropiada para panificación, que es capaz de absorber y retener agua y los panes tienen buena textura en la miga y buenas propiedades de conservación. Esta harina puede mezclarse con una cierta cantidad de harinas débiles sin mucho menoscabo de sus características. Los trigos *blandos* producen harinas débiles, con bajo contenido en proteína, por lo cual la resistencia de la matriz proteica es menor y origina productos frágiles, adecuados para galletería y pastelería, que deben “desbaratarse” al contacto con la saliva.

Durante la formación de la masa de pan, es decir en el mezclado de harina y agua, se hidratan los granos de almidón y las proteínas. En ellas, se destruyen las fuerzas cohesivas que mantienen unidas las cadenas proteicas y se inicia una serie de reacciones de reacomodo que forma la red tridimensional de proteína y almidón. Los granos de almidón se hinchan por absorción de agua, y la fermentación de una parte del almidón, inducida por la levadura, produce gas CO_2 y la masa “levanta”; pero este proceso tiende a romper la secuencia en la red proteínas-almidón. Los puntos sensibles al rompimiento son los puentes de hidrógeno, las interacciones electrostáticas, y otras interacciones débiles y, en menor proporción, los puentes disulfuro.

El empleo de harinas fuertes mantiene más estable la red, porque tienen una alta concentración de cisteína y una mayor probabilidad de

formar puentes disulfuro, pero si se emplean harinas con poco gluten, es necesario reponer los pocos puentes disulfuro de que dispone y que se rompen durante el reacomodo de la proteína. Para solventar este problema, se adicionan a la harina los llamados *mejoradores del pan*, consistentes en aditivos que contienen sustancias oxidantes, como el bromato de potasio ($KBrO_3$) o el ácido ascórbico –el ácido ascórbico actúa tanto como oxidante a la vez que como antioxidante, dependiendo de las condiciones– (ver capítulo IX). La oxidación regenera los enlaces disulfuro, estabilizando la red tridimensional. La red mantiene la estructura elástica del pan y retiene el agua, lo que demora la desecación y por tanto el endurecimiento del pan. Los mejoradores contienen también cisteína que, al intercalarse en la red, aumenta la posibilidad de formar los puentes disulfuro.

$$R_2-SH + R_1-SH \xrightarrow{\text{Oxidante}} \begin{cases} R_2-S-S-R_1 \\ R_2-S-S-R_2 \\ R_1-S-S-R_1 \end{cases}$$

Porciones de cisteína

Puentes disulfuro entre diferentes restos de proteína

En este punto, vale la pena mencionar que el sabor de la miga del pan se debe a productos de reacción entre la levadura y el almidón, mientras que el sabor y textura de la corteza son consecuencia de la reacción de Maillard, principalmente (ver capítulo II), en la cual intervienen carbohidratos y proteínas.

Las gliadinas, que pertenecen al grupo de las prolaminas, y que junto con la glutenina forman el gluten, están asociadas a una de las más importantes patologías alimenticias, como es la *enfermedad celiaca* en individuos que son sensibles a las gliadinas. Las causantes son, principalmente, las gliadinas de trigo (gliadina), de cebada (hordeína), y de centeno (secalina). Otros cereales, como arroz, maíz, millo, etc., también tienen prolaminas, pero no revisten problemas de alergia, y una de las causas es que los procesos de pulitura del grano eliminan gran parte del embrión donde se acumula la proteína. Los productos sin gluten que se expenden en el mercado están elaborados a base de maíz y de arroz.

La enfermedad celiaca, o *alergia al gluten*, es un trastorno intestinal que se trata con la exclusión total del gluten en la dieta. Tiene una prevalencia aproximada de 1 en 250 personas, a nivel mundial. Con la

exposición a la gliadina, el sistema inmune del individuo sensible hace una reacción cruzada en contra del intestino delgado, produce una inflamación que causa aplanamiento de las vellosidades intestinales e interfiere con la absorción de nutrientes. Es un trastorno que aparece a partir de la infancia y los síntomas frecuentes son diarrea crónica, retraso del crecimiento, fatiga, erupciones en la piel, pérdida de peso, entre los más visibles.

Por otra parte, al gluten de trigo conocido como *seitán* se le suele denominar *carne vegetal*, puesto que una vez cocinado su aspecto es similar al de la carne, de la cual es un buen sustituto por su elevado aporte de proteínas y es empleado en la manufactura de fiambres y otros productos cárnicos.

Se han estudiado fuentes vegetales alternas para la obtención de proteínas, como son las hojas de plátano, de yuca y de leguminosas. A estas proteínas se las conoce con el término general de *plasteínas,* y si bien pudieran ser utilizadas como suplementos proteicos en productos de consumo humano, todavía faltan estudios para su aceptación definitiva.

9. Las enzimas en los alimentos

Sería imposible abarcar todas las enzimas tanto endógenas como añadidas que intervienen en los alimentos, así como sus efectos, uso y naturaleza. Todas las enzimas son proteínas y constituyen los agentes de cambio de los sistemas biológicos naturales. Son específicas en su acción para el producto sobre el cual actúan y determinantes del sabor, la textura, el color y, en general, de la apariencia y calidad del producto. Por ejemplo, en los plátanos y cambures verdes, el contenido de proteínas endógenas se sitúa entre 0,5 y 1,5%, dependiendo de la variedad y estado de madurez, principalmente. Durante la maduración cambia la composición de los aminoácidos, hay una redistribución de los mismos; por ejemplo, el contenido de histidina aumenta a expensas de aquel de los ácidos glutámico y aspártico, a través de un número variable de procesos enzimáticos que intervienen en las varias transformaciones, como la que convierte el almidón en azúcares sencillos, con el consecuente cambio en textura: de harinoso no dulce del fruto verde, a blando y dulce del maduro.

Las enzimas se nombran generalmente de acuerdo a la reacción en la cual intervienen; por ejemplo, las lipasas del queso descomponen los lípidos de la leche y ayudan a generar los sabores característicos. Las amilasas descomponen el almidón, las proteasas hidrolizan los enlaces peptídicos,

etc. Algunas tienen nombre propio, como las catepsinas, enzimas endógenas de la carne, o la bromelina de la piña, ambas son proteasas que producen cambios en el tejido muscular y ablandan la carne.

La industria, no solamente alimentaria, utiliza mezclas de enzimas o sistemas enzimáticos. Por ejemplo, para la clarificación del jugo de frutas, se necesita la concurrencia de poligalacturonasa, polimetilestearasa, pectinasas, hemicelulasas, destinadas a despolimerizar los ácidos y los ésteres poligalacturónicos, pectinas y hemicelulosa, polímeros que forman las suspensiones coloidales turbias de los jugos de fruta. Hay muchos otros ejemplos, sin embargo no se considerarán, aunque a lo largo del texto se han mencionado algunos indicando su papel específico.

Referencias

1. A.L. Lehninger, "Bioquímica", Omega, S.A., Barcelona, 1981, ISBN 84-2u82-0211-7.
2. J. Laguna y E. Piña, "Bioquímica", Salvat, México, 1990, ISBN 070-611-048-8.
3. D. Marcano y L. Cortés, "Fundamentos de Química Orgánica", Ediciones del Vicerrectorado Académico, UCV, 1998, ISBN 980-075037-8.
4. P.D. Warris, "Ciencia de la carne", Acribia, UY Libros, 2003, ISBN 8-4200-1005-7.
5. J.E. Chavarro, T.L. Toth, S.M. Sadio y R. Hauser, "Soy food and isoflavone intake in relation to semen quality parameters among men from an infertility clinic", *Hum. Reprod.* Advance Access published online on July 23, 2008 (Human Reproduction, doi:10.1093/humrep/den243).
6. J. Rodas-González, J. Vergara-López, L. Arenas de Moreno, N. Huerta-Léidenz, M. Leal y M. Felipe, "Efecto de la suplementación y maduración de carnes al vacío sobre la palatabilidad del *longissimus* de novillos criollos, limoneros cebados a pastoreo", *Rev. Cient.,* Maracaibo, **17**(3), 280-287, 2007.
7. "Metodos de conservacion de la carne y de los productos carnicos" www.fagro.edu.uy/.../carne/.../METODOS%20DE%20CONSERVACION%20DE%20LA%20CA.
8. A. Weisman, ed., "Topics in enzyme and fermentation biotecnology", Ellis Horwood, Ltd., Chichester, UK, 1979, ISBN 0-85312-140-0.
9. J. Whitaker, ed., "Food related enzymes", Advances in Chemistry Series, 136, ACS, Washington DC, 1974, ISBN 0-8412-0209-5.

Capítulo V El color de los alimentos



1. Introducción

¡Mira qué rico se ve este pastel! Por el color "tan amarillo", deben haber puesto muchos huevos en la masa... Esta aseveración es común y, aunque no sea del todo cierta, lo que sí es aceptado es que "la comida entra por los ojos". El hombre asocia el color de los alimentos con los ingredientes que los componen y por esta razón en la manufactura de alimentos preparados a escala industrial (y aun en los domésticos), el añadido de colorantes es una práctica común.

El color tiene influencia imaginativa acerca del sabor de un alimento, ya que se asocia a su calidad y frescura. Por ejemplo, a la naranja de piel verde se la califica de "no madura", sin considerar que hay variedades de piel más verde que otras, en las cuales la relación sólido-ácido-azúcar responde satisfactoriamente a la etapa óptima de maduración del fruto. Por ello, la legislación de algunos países permite teñir la cáscara de las naranjas destinadas a consumo directo, de modo que, en el lote, aparezcan todas homogéneamente amarillas.

En general, los colorantes naturales presentes en los alimentos son moléculas frágiles al calor, a la luz, a la acidez del medio, a la presencia de

ciertos metales y otros factores. El verde brillante de los guisantes frescos se pierde por calentamiento; se añade, entonces, colorantes verdes a los enlatados para suplementar o restituir el color y asegurar un producto comercial uniforme y que sugiera frescura. Asimismo, las mermeladas, los embutidos, los jugos envasados, entre otros, son suplementados con aditivos de color.

La práctica del añadido de colorantes es habitual en aquellos productos de poco color o incoloros, como gelatina, refrescos, licores, caramelos, etc. La respuesta sicológica es notable: nadie esperaría que una gelatina con sabor a fresa sea verde, aunque en este caso el sabor y el color son dos aspectos independientes.

Como se indicó antes, los alimentos no elaborados poseen colores característicos, y ello se debe a sustancias químicas (generalmente a la combinación de varias de ellas) que son los colorantes que naturalmente ocurren en ellos, mientras que en los alimentos elaborados los colorantes incorporados tienen varios orígenes: pueden ser naturales, artificiales idénticos a los naturales y sintéticos.

2. Las sustancias colorantes en los alimentos

¿Cuáles son las características de la estructura química de un colorante? En este punto indicamos que el color de una molécula es debido, fundamentalmente, a la presencia de un *sistema conjugado*, es decir, a enlaces simples y dobles alternados entre átomos de carbono-carbono, de carbono-oxígeno, de carbono-azufre, de carbono-nitrógeno y de nitrógeno-nitrógeno, entre los más frecuentes. Como criterio general, a mayor número de tales ordenaciones alternadas, más intenso es el color. Otros grupos de átomos también tienen influencia sobre el color y casi siempre también se trata de grupos con dobles enlaces o capaces de generarlos.

Sistemas conjugados

$$\cdots CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH \cdots \qquad \cdots CH{=}CH{-}CH{=}O$$

$$\cdots CH{=}CH{-}CH{=}NH \qquad \cdots CH{=}CH{-}CH{=}S$$

$$\cdots CH{=}CH{-}N{=}N \cdots$$

El empleo de los aditivos de color para alimentos tiene disposiciones legales estrictas, aun las tintas para marcar carnes en los mataderos o para

imprimir materiales de empaque en contacto directo con los alimentos, sin ser formalmente *aditivos de color*, ya que no son añadidos a la masa del alimento.

Con la síntesis del colorante artificial *malva* (Henry Perkin, a mediados del siglo XIX), se abrió el campo de los colorantes sintéticos y muchos fueron producidos por síntesis química e incorporados indiscriminadamente a los vinos y bombones, como fue el caso de la *fuscina,* para imprimir color fresa a caramelos sin considerar su posible toxicidad. A finales del siglo XIX, se reconocieron los colorantes artificiales como constituyentes legítimos de productos alimentarios como mantequilla, queso, dulces, vino y otros. Esta proliferación trajo consigo problemas de salud debido a la falta de control sobre la naturaleza y pureza del material colorante. Es más, se empleaban ciertos pigmentos metálicos (de cromo y de mercurio), definitivamente tóxicos, en las coberturas de confites.

Malva

Fuscina

A comienzos del siglo XX, la *Federal **F**ood, **D**rugs and **C**osmetic Act* (FDC Act) le otorgó a la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) de Estados Unidos la autoridad para regular los alimentos y sus componentes, poniendo fin al uso indiscriminado de los colorantes sintéticos de naturaleza dudosa. Los colorantes permitidos en alimentos se clasificaron en *certificados* y *exentos de certificación*. Los primeros son aquellos colorantes manufacturados por el hombre y, por tanto, cada lote debe ser analizado por el manufacturero y aprobado por la FDA para asegurar que reúna las especificaciones de pureza. Los colorantes exentos de certificación son los naturales y aquellos derivados de fuentes naturales: vegetales, animales o minerales, que por haber sido de uso tradicional, sin evidencias de efectos dañinos, no requieren de control.

Las legislaciones de diferentes países tienen sus propias regulaciones para el uso de aditivos de color, pero en general se aceptan como seguros los colorantes de origen natural, mientras que de los sintéticos, derivados

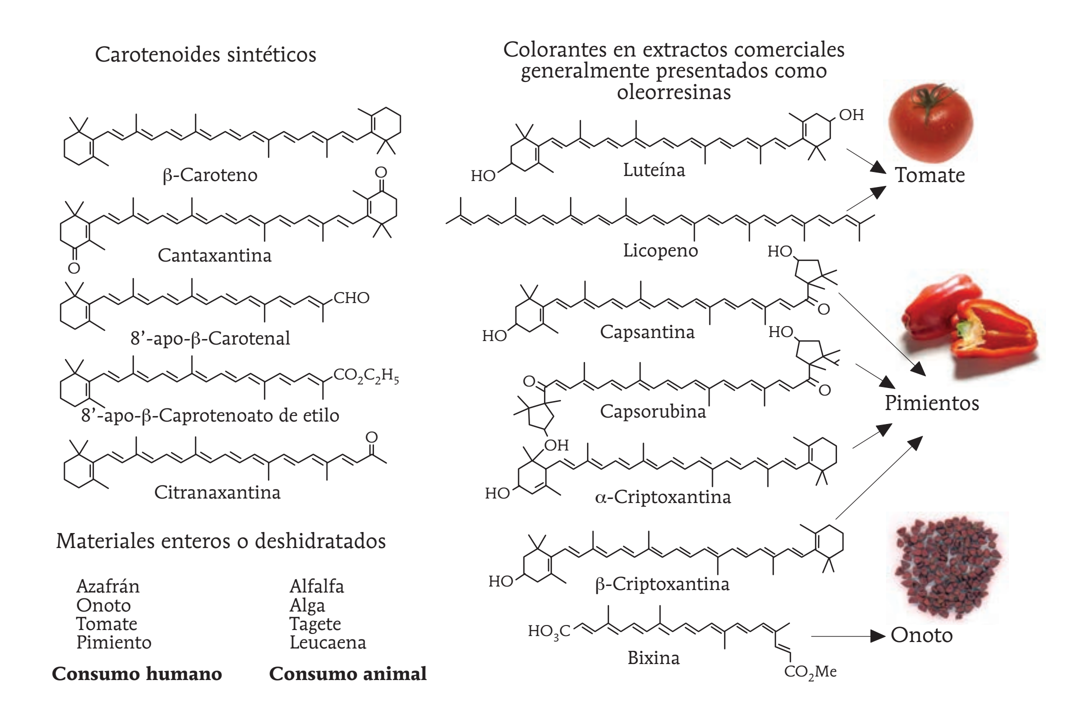
de petróleo, sólo quedan unos pocos aceptados como aditivos alimentarios y además tienen regulaciones para la dosificación. Algunos son comunes de todas las legislaciones, pero varían las dosis de ingesta diaria permitida.

Aunque el interés de los colorantes naturales crece a diario como resultado de las continuas eliminaciones de colorantes sintéticos previamente permitidos en alimentos, no todas las fuentes conocidas de colorantes naturales son económicamente importantes. Aunado a esto, hay que considerar la dificultad de producir colorantes naturales con las mismas características a partir de diferentes lotes de materia prima, generalmente de origen agrícola. Así, a pesar de las restricciones hacia el uso de colorantes sintéticos para materiales ingeridos, se siguen usando algunos bajo vigilancia sanitaria, siendo frecuentes las controversias sobre dosis e inocuidad.

La producción sintética de colorantes idénticos a los naturales, como es el caso de los carotenoides, solventa en parte el problema industrial y, aunque son productos artificiales, éstos se añaden para suplementar dietas humana y animal con la misma libertad de los análogos naturales. En el cuadro de la siguiente página, se ilustran los carotenoides utilizados en la industria alimentaria que son principalmente productos manufacturados idénticos a los naturales o extraídos de fuentes naturales y presentados como oleorresinas, así como algunos materiales naturales (productos agrícolas) utilizados directamente.

Los productos usados como aditivos de color en alimentos comprenden:

1. Polvos o fragmentos de vegetales comestibles sin procesamiento alguno: polvo de onoto; o productos animales: tinta de calamar, etc.
2. Extractos de productos naturales y sus concentrados: oleorresinas de ajíes y pimientos, extractos de remolacha, etc.
3. Colorantes purificados a partir de los extractos y de las oleorresinas son poco utilizados.
4. Equivalentes sintéticos de los colorantes naturales, llamados colorantes artificiales y derivados químicos de los mismos: β-caroteno, cantaxantina, etc.
5. Colorantes no naturales, producto de síntesis química: amarillo Nº 6, rojo amaranto, etc.
6. Óxidos metálicos: óxido de titanio, etc.



Los productos del 1 al 4 no requieren de certificación, es decir, no tienen restricciones sanitarias para su empleo en alimentos, sin embargo deben conservar los estándares de pureza.

Algunos de estos materiales, como el β-caroteno, son puros y de composición química constante y conocida; otros, como los de onoto, son mezclas obtenidas de fuentes naturales menos uniformes en su composición química y muchas veces no totalmente conocida. A menudo, los colorantes naturales se suplen en el mercado como extractos concentrados, por ejemplo el extracto de zanahoria, o jugos concentrados de frutas (fresas, moras) o de tubérculos (remolacha).

Nótese que el término *aditivo de color* se refiere a un preparado que contiene las especies químicas que imparten el color, así como otras sustancias que son los productos secundarios provenientes del proceso de manufactura, los remanentes de las sustancias agregadas durante el proceso, y otros componentes que están en los materiales de origen, cuando se trata de colorantes naturales, como son ceras, grasas, azúcares, etc. Todas forman parte de la materia pigmentaria que contiene, además, preservantes, estabilizantes y otros añadidos, destinados a facilitar su dosificación o la incorporación en un alimento específico, como suele ser

el almidón que se utiliza como dispersante de colorantes sólidos, o los emulsificantes para permitir la incorporación de colorantes solubles en agua, en medios grasos o viceversa.

La naturaleza química de los colorantes permite su clasificación en grupos estructuralmente similares; de ellos, los más importantes en los alimentos, como colorantes naturales o añadidos, son:

1. Carotenoides, de colores amarillo hasta rojo, están entre los más frecuentes. Son típicos no sólo de vegetales (zanahoria, tomate, alfalfa, algas, entre otros), sino también de animales: crustáceos, aves, etc. Son los más abundantes en la dieta diaria y de mayor aplicación en la industria alimentaria. Los comerciales por excelencia son producidos por síntesis química y son β-caroteno, cantaxantina y β-8-apocarotenal. Los carotenoides son solubles en sistemas oleosos (lipofílicos).
2. Antocianinas, de colores rojo hasta azul, se presentan en ciertas frutas: manzanas, uvas, fresas, se usan principalmente en preparaciones acuosas: refrescos y mermeladas.
3. Betalaínas, de colores amarillo intenso hasta rojo violáceo, son característicos de flores y frutos de cactos; su fuente principal industrial es la remolacha, se aprovechan en preparaciones acuosas.
4. Otros grupos incluyen porfirinas, como la clorofila, presente en todos los vegetales verdes, o la mioglobina de la carne, los polifenoles como la cúrcuma, y otros. También se incluyen colorantes artificiales derivados de petróleo y algunos polvos, tanto de origen orgánico como polvos de onoto, o inorgánicos como carbón y óxidos metálicos.

El color de un alimento, elaborado o natural, es un indicio del tipo químico del colorante o colorantes que contiene, pero hay que tener en cuenta que un color dado puede provenir de diversas estructuras químicas. Por ejemplo, el color rojo puede ser originado por una betalaína (en la remolacha), una antocianina (en las fresas) o un carotenoide (en el tomate), y aun puede ser debido al rojo amaranto, que es un producto sintético, utilizado en refrescos de color rojo.

El color rojo

Carotenoides (tomates)

Antocianina (fresas)

Betalaína (remolachas)

Rojo amaranto (refrescos)

En la actual tendencia a consumir los "cinco colores" en la dieta diaria, se debe recordar que éstos se refieren a alimentos vegetales y sin colorantes añadidos. Por ejemplo, comer un cereal de desayuno con colores rojo, verde y amarillo no implica el "consumo de tres colores", considerando que esos colores son producto de sustancias añadidas a un material prácticamente incoloro o ligeramente amarillo, y que además son de origen sintético. También hay que tener en cuenta que el mismo color puede responder a moléculas distintas, con diferentes propiedades a las asignadas solamente a un tipo de moléculas responsables de ese color. El ejemplo típico lo tenemos en las estructuras mencionadas en la figura de esta página para el color rojo, cada una con propiedades fisiológicas diferentes.

CINCO AL DÍA PARA VIVIR CON MOVIMIENTO Y ENERGÍA

3. Clases químicas de los colorantes en los alimentos

En la sección anterior, se indican algunas clases de colorantes presentes en los alimentos, bien sea de forma natural o añadidos. Pero el color que observamos corresponde generalmente a una mezcla de sustancias colorantes que pueden o no pertenecer a la misma clase química; además, para aquellos que son constituyentes naturales, la materia pigmentaria se encuentra unida a otras moléculas propias del origen de los alimentos. Por ejemplo, los pigmentos vegetales como antocianinas y betalaínas están unidos a moléculas de azúcares, mientras que los carotenoides pueden estar acomplejados con azúcares, con ácidos grasos o con proteínas, dependiendo del origen vegetal o animal del

alimento. Su modificación, que corresponde a la liberación de las especies colorantes, tiene lugar durante el almacenamiento y/o en el procesamiento al cual se somete el alimento. Por otra parte, si el colorante es externo, es decir, es añadido, estos enlaces con otras moléculas no ocurren; se trata, pues, de la molécula misma del colorante. En cualquier caso, durante el almacenamiento o procesamiento, pueden ocurrir cambios de color debido a la descomposición de la materia pigmentante. Los colorantes sintéticos son más estables frente a los tratamientos a que se someten los alimentos y tienen mayor poder tintóreo, lo que implica una dosificación menor para alcanzar el color deseado.

A continuación, revisaremos los grupos químicos más frecuentes. Cada grupo se versará sin tomar en cuenta su origen natural, artificial o sintético.

3.1. Carotenoides

3.1.1. Características estructurales generales

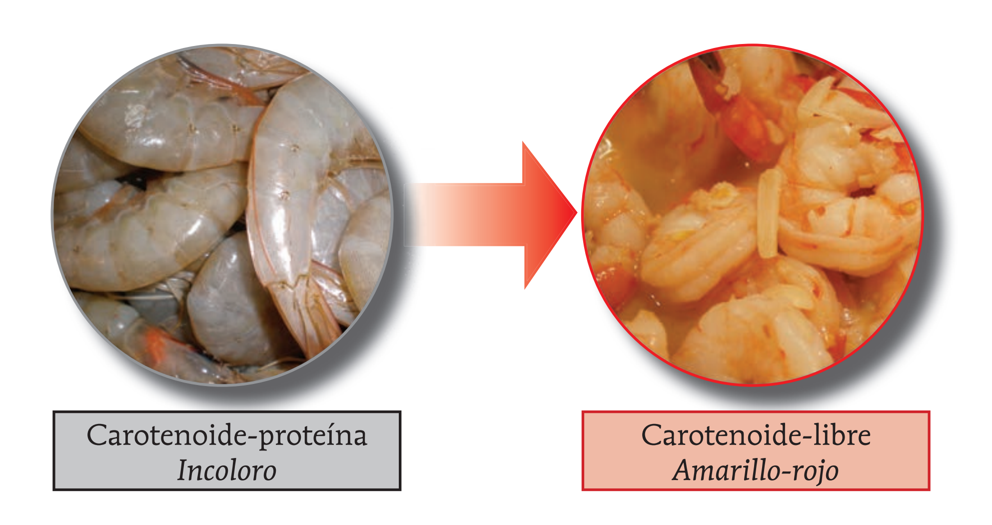
Son responsables de las coloraciones desde amarillo hasta rojo. Químicamente, son hidrocarburos o derivados de ellos, mayormente de cuarenta átomos de carbono, con dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena. Uno de los extremos de la cadena, o ambos, pueden presentar ciclos de seis miembros (más frecuentes), de cinco miembros, o seguir como cadena abierta. Los carotenoides pueden tener átomos de oxígeno en su estructura (generalmente en los anillos), y en este caso se conocen como *xantofilas*; se reserva el nombre genérico de *carotenos* para los hidrocarburos. De los más de seiscientos carotenoides naturales, sólo unos cuarenta son hidrocarburos, el resto son xantofilas.

β-Caroteno *(un hidrocarburo)*
(Ampliamente distribuido)

Astaxantina *(una xantofila)*
(En crustáceos, peces y algas)

Los dobles enlaces de los carotenoides naturales son generalmente *trans*, como los ilustrados en la figura anterior, es decir, las cadenas unidas a los carbonos que forman los dobles enlaces están de lados opuestos; sin embargo, el calor, los procesos enzimáticos, la luz y ciertas sustancias químicas como los ácidos, presentes o añadidos en el medio al cual se incorporan los colorantes y que son frecuentes en alimentos, cosméticos y otros, pueden ocasionar la isomerización parcial y generar dobles enlaces, en los cuales las cadenas carbonadas están del mismo lado (isómeros *cis*). Algunos carotenoides naturales pueden tener dobles enlaces *cis*, como es el caso de los carotenoides presentes en el onoto.

En los vegetales, los carotenoides se encuentran asociados con azúcares y ácidos formando ésteres, y menos frecuentemente con lípidos y proteínas, mientras que, en los animales, la asociación con las proteínas es prácticamente única. En todo caso, el color es menos intenso cuando están asociados. Un ejemplo típico es el cambio de color de los camarones crudos y cocidos. En los primeros, los carotenoides están asociados a una lipoproteína formando el pigmento conocido como crustacianina, que le imprime colores blancos-azulados, pero el calor de la cocción rompe la unión proteína-carotenoide y libera el carotenoide: principalmente astaxantina, responsable del color rojo de los camarones cocidos.



El desarrollo histórico de los carotenoides puede resumirse de la siguiente manera: a mediados del siglo XIX, se produce el aislamiento y caracterización del caroteno y se comprueba que el color de los pigmentos vegetales está asociado a la absorción de la luz. Entre 1900 y 1927, se determina la fórmula empírica del β-caroteno y su papel en el metabolismo de los vegetales; entre los años 1928 y 1949, se establece la estructura de la vitamina A y su relación con el β-caroteno. Desde 1959, ocurre un crecimiento explosivo en el número de carotenoides aislados y su estudio estructural, acompañado del progreso en las síntesis industriales. En la tabla 1 se indican los eventos más relevantes en el desarrollo de la química, producción comercial (y uso) de los carotenoides.

Tabla 1. Desarrollo histórico de los carotenoides

Fecha	Evento	Investigador
1831	Caroteno aislado de zanahorias	Wackenroder
1906-1911	Desarrollo de la cromatografía en columna para carotenoides	Tswett
1907	Se establece la fórmula empírica del caroteno	Willstatter y Mieg
1928	Se establece la relación bioquímica entre caroteno y vitamina A	Von Euler y col.
1928-1931	Se establece la estructura del β-caroteno y de la vitamina A	Karrer y col.
1930	Se demuestra la conversión de β-caroteno en vitamina A	Moore
1950	Síntesis en el laboratorio del β-caroteno	Karrer y col. Inhoffen y col. Milas y col.
1953-1956	Síntesis industrial y producción comercial del β-caroteno	Isler y col.
1958-1959	Síntesis de β-apo-8’-carotenal	Isler y col. Rüegg y col.
1959	Síntesis del ácido β-apo-8’-carotenoico y su éster etílico	Isler y col.
1960	Producción comercial de β-apo-8’-carotenal	
1956-1963	Síntesis industrial de cantaxantina	Isler y col. Zeller y col.
1964	Producción comercial de cantaxantina	

3.1.2. Carotenoides más comunes y su distribución natural

En los vegetales, se encuentran tanto en tejidos fotosintéticos como no fotosintéticos. De los primeros, en hojas y tallos de los vegetales superiores, además de algas, líquenes y hongos (briofitas y pteridofitas). En los tejidos no fotosintéticos, se encuentran en las flores, frutos y semillas. Todos los tejidos verdes contienen los mismos carotenoides mayoritarios, tanto xantofilas como hidrocarburos, pero su relación varía en las diferentes especies; inclusive dentro de la misma especie, hay diferencias según los cultivares y de acuerdo a la etapa de maduración del vegetal, siendo más visibles en los frutos y en las hojas.

Se forman dentro de pequeñas unidades subcelulares, llamadas *plastidios,* en los cuales se acumulan diferentes pigmentos dependiendo del estado de maduración. Por ejemplo, en la fruta verde, no madura, el pigmento dominante es la clorofila, y los plastidios son llamados por ello *cloroplastos*; a medida que el fruto madura, la clorofila desaparece y es sustituida por los carotenoides, y los cloroplastos se convierten en *cromoplastos* (amarillos-rojos). Probablemente, en los plastidios, los carotenos y las xantofilas se encuentran asociados a una lipoproteína formando *cromoproteínas,* junto con las clorofilas, pero durante la senescencia de las hojas, o en la maduración de los frutos, los cromoplastos se desintegran, las cromoproteínas liberan las xantofilas que van al citoplasma y ahí son esterificadas*. Los carotenos permanecen como tales en el citoplasma.

En los tejidos animales hay diferenciación por taxa, inclusive en familias, géneros y especies. Por ejemplo, en el hombre, todos los tejidos acumulan indiscriminadamente cualquier tipo de carotenoides, pero en las vacas y los caballos, los tejidos almacenan principalmente carotenos (hidrocarburos). Los carotenoides son depositados en el tejido graso durante toda la vida y esta aseveración se basa en el hecho de que la grasa de los infantes (hombre o animal) es blanca, pero es amarilla en el adulto, la acumulación es irreversible y esto causa el color amarillento que adquiere la piel en personas demacradas. Al eliminar la grasa corporal (adelgazamiento), la grasa se moviliza, pero los carotenoides quedan fijados.

* El término *esterificada* aplica tanto para ésteres de ácidos grasos o ácidos más pequeños, como para la unión con azúcares (llamada *unión glicosídica*, que puede formar ésteres o éteres), siendo los azúcares generalmente mono y disacáridos. Y es así como se aíslan, porque los métodos de trabajo convencionales sólo permiten el aislamiento de compuestos que están en el citoplasma.



Hay animales que almacenan pocos carotenoides: cochino, chivo, rata, venado, jirafa, búfalo, de ahí que su grasa sea blanca. Esta capacidad de acumular carotenoides se extiende a la leche: la de vaca es más amarilla que la de chiva o búfala y, como consecuencia, los quesos de leche de vaca son más amarillos.

La grasa oscura de las carnes almacenadas sugiere que la carne es vieja, como se deduce al observar la grasa amarilla de los pollos congelados por largos períodos. Este cambio de color en la grasa no responde a una mayor concentración de carotenoides, sino que se debe a procesos de oxidación de las cadenas de ácidos grasos que forman los triglicéridos. En las oxidaciones, se originan cetonas y aldehídos que pueden polimerizarse y/o sufrir la reacción (pardeamiento) de Maillard con los aminoácidos presentes.

Como se indicó antes, no solamente hay carotenoides como componentes naturales en los alimentos, también los hay añadidos, y estos últimos son materiales sintéticos idénticos a los naturales. Tanto en las fuentes naturales como en los productos sintéticos comerciales, los carotenoides se presentan como mezclas; sin embargo, algunas moléculas particulares están en mayor proporción en ciertos vegetales o animales, así como en las preparaciones comerciales. En todo caso, siempre están acompañados de carotenoides minoritarios. La facilidad de isomerización, oxidación y otras reacciones, originan variaciones en la composición del material colorante y del producto mismo al cual se aplica. La variación en la naturaleza del material colorante ocurre durante el proceso de incorporación en los alimentos, debido a la presencia de ciertas sustancias o condiciones de empleo, o como resultado del almacenamiento, tanto de la fuente natural como del producto elaborado. Mencionaremos los carotenoides más frecuentes:

β-*Caroteno*: es tal vez el más conocido tanto de origen natural, como producto obtenido industrialmente. No sólo se encuentra en las zanahorias (que contienen de 70-140 mg por kilo de vegetal), sino también en otras frutas y vegetales (mango, espinacas, entre otras). Se emplea extensivamente como colorante alimentario, y en este caso se produce por síntesis química o por cultivo de un alga microscópica, *Dunaliella salina,* que prolifera en aguas con altas concentraciones de sal. Dependiendo de las condiciones concretas de producción, pueden ocurrir isomerizaciones trans-cis de los dobles enlace, y también degradaciones de las moléculas,

con lo cual el valor como vitamina A (ver página 146) del material pigmentante con β–caroteno se reduce.

Licopeno: es el carotenoide más abundante del tomate; nótese que en su estructura los anillos de los extremos no están formados y, aunque el licopeno es el precursor biosintético del β–caroteno y aun siendo un antioxidante eficiente, como resultado de la alta conjugación de los dobles enlaces, no tiene actividad como vitamina A. Es interesante que, de los aproximadamente seiscientos carotenoides que ocurren en la naturaleza, menos del 10% se los reconoce como *provitamina A*.

Cantaxantina: se encuentra en un hongo comestible: *Cantharellus cinnabarinus*; el producto sintético se utiliza extensamente como aditivo en piensos animales para aves de corral, alimentos para peces ornamentales y salmónidos (salmones, truchas), inclusive es utilizado en bronceadores químicos, muchos de los cuales sobrepasan la dosis segura de cantaxantina para ofrecer un bronceado rápido, con el consecuente peligro para la salud. La coloración en el bronceado es producto de su depósito directo en la piel o de la transformación en otros carotenoides que también se acumulan en la piel.

Licopeno

Cantaxantina



Cantharellus cinnabarinus

Astaxantina: es el carotenoide más común en los peces y crustáceos, y el principal responsable del color rosa natural de la carne de salmón y truchas. Los animales no pueden sintetizar carotenoides desde glucosa, como lo hacen los vegetales, y dependen de su contenido en la dieta. Los animales pueden transformarlos en otros carotenoides (con ciertas limitaciones) necesarios para su nutrición y desarrollo.

Zeaxantina: se encuentra en muchos vegetales, así como en algas y crustáceos.

Zeaxantina

Luteína: es frecuente en vegetales verdes, aunque su color amarillo está enmascarado por la clorofila. La luteína es abundante como diéster de ácidos grasos (palmítico o mirístico unidos a los grupos OH) en ciertas flores como el tagete, conocido en nuestro medio como *clavel de muerto*, del cual se obtiene industrialmente. La luteína y la zeaxantina son los carotenoides principales del maíz y de la yema del huevo, en los cuales se encuentran en proporciones similares (unos 8 μg/g en la yema del huevo y de 15-20 μg/g en el maíz). Las gallinas de corral, alimentadas con maíz, tienen la carne y producen los huevos más amarillos.

Luteína



Tagete erecta

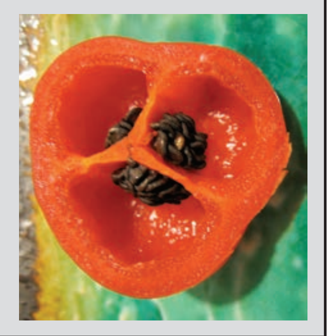
Capsantina, capsorubina y *criptoxantinas*: son responsables del color rojo de los pimientos maduros. La capsantina representa hasta el 50% del total de los carotenoides presentes en la páprika y, como la capsorubina, tiene un anillo terminal de cinco miembros, mientras que criptoxantinas (α y β) son análogos hidroxilados del α y β-caroteno. Estos colorantes no se expenden, en general, como compuestos aislados de sus fuentes vegetales, más bien se trata del fruto seco, entero o molido, del pimentón español y de la páprika, de los cuales son los principales colorantes. Las preparaciones comerciales líquidas, conocidas como *óleorresinas*, son empleadas además como especias por su aroma, y se obtienen por extracción de los frutos secos molidos con solventes orgánicos (principalmente aceite comestible).

Capsantina

Capsorubina

β-Criptoxantina

Los diferentes pimientos y ajíes son apreciados también como especias, generalmente picantes. La molécula responsable de la pungencia de estos vegetales es la capsaicina (ver capítulo IX), la cual se utiliza como producto farmacéutico en ungüentos y pomadas destinadas al alivio del dolor producido por neuropatías diabéticas y osteoartritis. Actúa reduciendo la acumulación de la sustancia P que participa en la transmisión del dolor y de la inflamación. Se la considera un antiinflamatorio no esteroideo.



3.1.3. Papel de los carotenoides

En las plantas y animales, se puede resumir la función de los carotenoides como: pigmentos accesorios para la transferencia de energía en los procesos fotosintéticos; actúan en procesos de fototropismo y de fotoprotección. Hay evidencias de que los carotenoides pueden ejercer acción protectora contra la fotosensibilidad de animales (inclusive el hombre), porque su acción es la de neutralizar los *radicales libres de oxígeno,* es decir, actúan como antioxidantes y, desde el punto de vista dietético, parece que el licopeno, presente principalmente en tomates, es el de mayor efectividad. En las plantas, tanto en órganos fotosintéticos como no fotosintéticos, ejercen su efecto protector contra la fotosensibilización endógena que causaría daños al vegetal cuando está en presencia de luz y aire, como ocurre normalmente. Hay que considerar que los pigmentos "heme", las porfirinas (clorofila, hemoglobina) son fotosensibilizadores*.

Su acción se extiende a ser precursores de otras sustancias reguladoras del metabolismo, por ejemplo la vitamina A y el ácido abscísico, una hormona vegetal que promueve el crecimiento de las plantas.

Como productores del color en las flores, favorecen la atracción de insectos y con ello, la polinización. En animales, producen colores típicos de ciertos tejidos: la yema de huevo, mariscos, etc.; y son utilizados en la industria como aditivos para hacer atractivo un producto comestible o de otro consumo. Ciertos animales se sirven de ellos como señales de alarma.

3.1.4. Estabilidad de los carotenoides

La relativa baja estabilidad química de los carotenoides procura dos transformaciones químicas principales: isomerización de los dobles enlaces y oxidaciones que conducen a la degradación de la molécula, generando compuestos más pequeños.

Estas estructuras, como cualquier poliolefina, son sensibles a la luz, a cambios de pH, al calor y al oxígeno. Por ejemplo, en el procesamiento de las frutas, como en la manufactura del jugo de naranja, o de piña en lata,

***** Un radical libre es una especie de alta energía que se forma al romperse un enlace simple entre dos átomos y, como resultado, cada átomo retiene uno de los dos electrones que compartía cuando formaba el enlace, esto se conoce como *rompimiento homolítico* y puede ser inducido por la luz, el calor u otro radical. Una molécula de oxígeno produce dos radicales libres de oxígeno. Los fotosensibilizadores son sustancias que facilitan el rompimiento homolítico.

el contenido de los carotenoides originales cambia por: a) oxidación, b) destrucción de la cadenas, y c) isomerización de los dobles enlaces.

En ausencia de oxígeno, son bastante estables, pero el oxígeno en presencia de luz y calor degrada estas moléculas. Así, la concentración de licopeno en salsas de tomate es muy baja, cuando se compara con la que presenta el tomate maduro, y ello es producto de la degradación que sufre durante el procesamiento. La luz induce isomerización en los carotenoides, especialmente cuando están aislados o en solución, pero en el sistema biológico en el cual se producen, por ejemplo, en las frutas mismas, resisten mucho más la oxidación. Por eso, la concentración de carotenoides aumenta con la maduración, la cual es propiciada por la luz.

Las salsas de tomate industriales deben presentar siempre el mismo color rojo en los diferentes lotes de producción. Como la materia prima, los tomates, son productos agrícolas de diversas fuentes, cultivos, tiempo de almacenaje, etc., la naturaleza y concentración de los carotenoides presentes es variable y de ello surge la variación en el color del producto terminado. Por esta razón, es frecuente el añadido de colorantes externos, inclusive de origen sintético y colorantes artificiales, para conseguir una salsa de color uniforme para todas las producciones.



Los cambios de las estructuras promovidos por la luz pueden ser diferentes a los cambios causados por el calor. Un ejemplo práctico es el siguiente: cuando los duraznos se secan al sol, producen orejones rojizos, mientras que al ser deshidratados con calor, en tambores, los orejones son amarillos: hay cambios diferentes en el contenido de los carotenoides originalmente presentes, en su mayoría β-caroteno, licopeno, criptoxantina, luteína, fitoflueno y fitoeno. El producto principal de oxidación inducida por la luz del β-caroteno es semi-β-carotenona, su formación implica la rotura de uno de los anillos como primer producto de degradación. La foto-oxidación continúa hasta formar moléculas pequeñas.

β-Caroteno

O_2/luz

Semi-β-Carotenona

3.1.5. Los carotenoides y la vitamina A

Las reacciones que sufren los carotenoides pueden ser de origen enzimático o promovidas por reactivos químicos durante el procesamiento o almacenamiento, como es el caso de la bixina: un apocarotenoide (*apo* es el prefijo que indica degradación), cuya formación implica la degradación de la cadena y la isomerización de un doble enlace. Otro ejemplo de tales reacciones es la formación de la vitamina A, a través de retinal, con veinte átomos de carbono, producto del metabolismo de carotenoides.

La vitamina A y sus precursores se encuentran en huevos, leche y sus derivados, hígado (aceite de hígado de bacalao) y riñones. La vitamina A está compuesta principalmente por dos moléculas la *A1*, que es un alcohol = *retinol,* y la *A2* que es *deshidrorretinol.*

La vitamina A y sus análogos sintéticos se conocen como *retinoides* y su ingesta disminuye los defectos de visión, como ceguera nocturna o el secado y degeneración de la córnea, lo que es particularmente importante en personas mayores. Adicionalmente, en los jóvenes, los retinoides actúan como moléculas que regulan diversos aspectos de la diferenciación celular, esencialmente para el mantenimiento y reparación de las células de las mucosas, epitelios, uñas, cabellos, esmalte dental y es fundamental en el desarrollo y crecimiento del embrión.

El proceso de la visión está esquematizado en la figura que está a continuación: el β-caroteno se transforma en retinal, un aldehído en equilibrio con las vitaminas A1 y A2 (alcoholes). La rodopsina, el pigmento rojo de la visión formado en la retina, tiene una unidad de cis-retinal unido a una proteína, la opsina, y su sensibilidad a la luz induce la isomerización de la porción del cis-retinal a trans-retinal, la energía liberada en este cambio dispara el impulso nervioso al cerebro.

β-Caroteno → Oxidación

R = CHO, Retinal

R = CH_2OH, Retinol (Vitamina A_1)

Vitamina A_2

Proceso de la visión

11-cis-Retinal

Lisina

$N(CH_2)_4CHCONH$

NH_2

Opsina (una proteína)

Rodopsina

Luz

Impulso nervioso

Opsina

11-cis-Retinal ← 11-trans-Retinal

11-trans-Retinol

Torrente sanguíneo ⇌ 11-trans-Retinol

Retinoides sintéticos

Tretinoína

Isotretinoína

Acitreína

A pesar de que se indique que vegetales como zanahorias son ricos en vitamina A, realmente lo que contienen son carotenoides, sus precursores, y de ellos el β-caroteno como el principal. Aunque se asigne a los carotenoides su papel de precursores de la vitamina A, no todos son convertidos en ésta. Para que se manifieste la actividad vitamínica, es necesario que la estructura del carotenoide tenga al menos un fragmento relacionado con la vitamina A. El retinol contiene un anillo de seis miembros con la sustitución y los dobles enlaces en la misma posición del β-caroteno, por ello este último responde a la estructura del precursor. Así, la actividad es máxima para el β-caroteno que, con la escisión por el centro de la molécula, produce dos moléculas de retinal. Por ello, se asigna el 100% de actividad vitamínica. A continuación se ilustra la actividad de vitamina A de algunos carotenoides comunes.

Hay un grupo de sustancias pigmentarias que son carotenoides degradados; de ellos, hay dos representantes muy populares: la bixina (colorante de onoto) y el azafrán, que se presentan a continuación.

β-Caroteno 100

α-Caroteno 50

γ-Caroteno 50

HO

β–Criptoxantina 50-60

CHO

β-Apo–8'–carotenal 30-60

Licopeno 0

3.2. Carotenoides degradados y cúrcuma

En la culinaria tradicional, principalmente en la tropical, el onoto, el azafrán y la cúrcuma son utilizados como tales, no solamente para dar color, sino también sabor y aroma especial. Los tres imparten colores amarillos, con ligeras variedades en sus tonos: el rojo-naranja es propio del onoto, el amarillo-naranja con tonos verdosos lo es para la cúrcuma, y el amarillo brillante definido lo proporciona el azafrán. En este grupo, se incluye la cúrcuma que, aunque no pertenece al grupo de los carotenoides, tiene en común su empleo como colorante-aromatizante. El colorante de la cúrcuma, la curcumina, es un compuesto fenólico.

3.2.1. Azafrán

Se conoce como *azafrán* los estigmas secos de la flor de *Crocus sativus* L. Haciendo una pequeña historia, la primera referencia de su cultivo data del siglo 23 a. C. Así, se menciona que Sargón, fundador del Imperio acadio, nació en Azupirano, a las orillas del río Éufrates, llamada la

Ciudad del Azafrán. Una pintura minoica en el palacio de Knossos (isla de Creta, en el Mediterráneo) muestra una figura que representa un recolector de azafrán; y un mural similar fue descubierto en Akrotiri, en Santorini, isla de las Cíclades. Los egipcios y hebreos lo usaban como especia, como medicamento y para abluciones en los templos y lugares sagrados. En la *Ilíada* de Homero, se registra *krokos* (y de aquí el nombre botánico del azafrán), amante de la ninfa Esmilax, que fue convertido en planta de azafrán por Hermes, quien por descuido mató a Esmilax, y para no dejarla sola la convirtió en zarzaparrilla. Durante el Imperio romano, el azafrán era utilizado por su color y olor, y es probable que en esa época su cultivo haya sido introducido en España, el país productor actual, por excelencia, del azafrán.

La sustancia responsable del poder colorante del azafrán fue primero estudiada por Aschoff en 1818 y la llamó *crocina*. Un siglo más tarde, Deker demostró que contenía azúcares en su estructura, y Karrer y Kuhn establecieron su fórmula molecular como $C_{44}H_{64}O_{24}$. Al mejorar los sistemas de extracción, se pudo determinar (Lewis, 1979) que el colorante principal es un derivado del β-caroteno, que tiene cuatro restos de glucosa en su estructura, y es conocido como *protocrocina*. La protocrocina se encuentra en una proporción entre 2 al 5% en los estigmas y se acompaña de una pequeña proporción de otros carotenoides comunes como β y γ-caroteno, licopeno y zeaxantina.

Durante el tostado y almacenaje de los estigmas, los cuales son separados manualmente del resto de la flor, la protocrocina se descompone en *crocina* (un colorante) y *picrocrocina* (un aldehído glicosilado) que es la sustancia responsable del sabor amargo del azafrán. La última se transforma en safranal, responsable del aroma. Ambas sustancias le dan al azafrán sus características de condimento. La crocina, a su vez, pierde cuatro moléculas de glucosa y produce la crocetina, un carotenoide degradado de fórmula $C_{20}H_{24}O_4$. Crocina y crocetina son responsables del color.

La sustancia de mayor valor del azafrán es la protocrocina, sin embargo ésta es muy inestable al calor y a la humedad, y se degrada e isomeriza (las isomerizaciones no están indicadas en la figura que está a continuación) cuando se obtiene el producto comercial a través del tostado, proceso en el cual se elimina casi totalmente el agua de los estigmas, y así el azafrán que se comercializa contiene principalmente crocetina, crocina y safranal, este último responsable del aroma.

Por carecer de agua, el tostado tiene casi cinco veces el poder colorante y sabor de las muestras frescas. El alto costo del azafrán indujo a la utilización de sucedáneos sintéticos, como el amarillo N° 5 y amarillo N° 6, mucho más estables, pero sin las características aromatizantes del azafrán.

Protocrocina

Tostado

Picrocrocina *(Amargo del azafrán)* Crocina *(color)* Picrocrocina *(Amargo del azafrán)*

Tostado

Safranal *(Aroma del azafrán)* Crocetina *(color)* Safranal *(Aroma del azafrán)*

Glu = glucosa


Colectando azafrán en la zona de Albacete, España

3.2.2. Colorantes de onoto

El material colorante de mayor uso en la culinaria de los países tropicales de América es el *onoto*, bien sea la semilla entera, como polvo (que se expende con el nombre de "color" en los mercados) o en extracto

de aceite comestible cuando está destinado a la industria. La materia colorante se presenta en casi su totalidad en la capa externa de la semilla, aunque el resto de la planta también lo contiene en pequeñas cantidades. Está constituida por un 70% de bixina y norbixina, la segunda corresponde al diácido de la bixina, y se acompaña con otros pigmentos minoritarios isómeros de los anteriores y menos estables, además de β-caroteno e isómeros. La bixina y norbixina se conocen como *apocarotenoides* o carotenoides degradados.

La diferente proporción de las especies químicas origina variaciones en la coloración de las semillas. Estas otras especies químicas, que no son solamente materiales pigmentantes, surgen como consecuencia de los procedimientos de cosecha, manipuleo, almacenamiento y, por supuesto, de las variedades botánicas y agrícolas. Generalmente, la cosecha es manual, porque la trilla mecanizada tiende a remover el pigmento superficial de la semilla. La materia colorante varía de un 3 a 8% en peso de semilla fresca, pero disminuye durante el almacenamiento y se oscurece la semilla, debido a procesos oxidativos: *el onoto guardado se pone negro*, según aseveraban las amas de casa para indicar la descomposición de la semilla. En el aceite, junto con los carotenoides, se extraen azúcares, grasa y ceras, y todo ello conforma la materia pigmentante.

CH_3 CH_3 HO_2C CH_3 CH_3 CO_2CH_3

Bixina

CH_3 CH_3 HO_2C CH_3 CH_3 CO_2H

cis-Norbixina

CH_3 CH_3 HO_2C CO_2H CH_3 CH_3

trans-Norbixina



Frutos y semillas de onoto

3.2.3. Cúrcuma

La cúrcuma, o turmérico, es un polvo que se obtiene por desecación y molienda de los rizomas de la cúrcuma (*Curcuma longa*). Se la conoce también como azafrán de la India. La cúrcuma era cultivada en China para usarse en el teñido de los hábitos de los monjes, y fundamentándose en la medicina oriental tradicional, se le han atribuido varios efectos beneficiosos a la salud. El polvo, una especia de color amarillo oscuro o amarillo verdoso, dependiendo de la variedad del cultivar, y aroma pungente característico, es la base de la preparación del curry. La industria alimentaria emplea como aditivo de color la oleorresina que se obtiene por extracción del polvo desecado, con alcohol o aceite, y lo destina para mantener o restablecer el color de los encurtidos; a menudo es añadido a sopas (es constituyente frecuente de los cubitos de caldo), salsas enlatadas, quesos y productos horneados.

La materia pigmentante está constituida por un polifenol: curcumina, a la cual, por sus características estructurales, se le atribuye poder antioxidante.

OCH_3

$O=C-CH=CH-$ [anillo] $-OH$

CH_2

$O=C-CH=CH-$ [anillo] $-OH$

OCH_3

Curcumina



Raíz de cúrcuma

3.3. Betalaínas

Es el término genérico de una clase de compuestos nitrogenados responsables del color amarillo y rojo–violeta de los frutos de los cactos, de las remolachas y de varias flores, entre las cuales están las de trinitaria. En todos, se encuentran unidas a azúcares y, a veces, asociadas con ácidos de bajo peso molecular. Se las conoce también como *betanidinas.* Hay dos grupos importantes: las *betaxantinas* (amarillas) y las *betacianinas* (rojas), que se diferencian en las cadenas unidas al nitrógeno positivo de la estructura indicada en la figura de la página siguiente. Las estructuras mostradas corresponden a la porción sin azúcar (*aglicona*); las unidades de azúcar están formadas por mono y disacáridos, y se unen a los grupos OH fenólicos o a grupos carboxilato. Las indicadas en la figura son sólo algunos de los esqueletos de las agliconas. El color de las remolachas se debe principalmente a las betacianinas, las cuales son más estables que las betaxantinas.

El jugo de remolacha o el polvo producido por deshidratación de éste son utilizados como colorantes de alimentos de bases acuosas, para restituir u homogenizar colores rosas–rojos de gelatinas o jugos envasados, pero se oxidan fácilmente y son sensibles a la luz. Los jugos y gelatinas contienen ácidos, y estos producen la hidrólisis parcial rompiendo la unión con los azúcares unidos al fragmento de color. Es por eso que el producto utilizado en al industria como colorante se obtiene por eliminación de los azúcares por fermentación, y una vez desecado, el polvo es mezclado con dextrosa y ácido sórbico que ejerce acción preservante.

Una Betacianina
(Roja, remolacha)

Una Betaxantina
(Amarilla, flores de cacto)

* Posibles sitios de unión de azúcares (mono y disacáridos)

$SO_3(CH_3)_2$
Sulfito de dimetilo



Ante la preocupación del público por el uso de colorantes artificiales, el rojo de remolacha está ganando aceptación, especialmente en productos de repostería, helados y derivados lácteos dirigidos al público infantil, en bebidas refrescantes, conservas vegetales y mermeladas, conservas de pescado, yogures y en preparados a base de queso fresco. Uno de los inconvenientes de los concentrados de remolacha es que imparten cierto sabor mohoso a los alimentos que los contienen. Este sabor se debe, principalmente, al sulfito de dimetilo, el cual debe ser opacado con otros aromatizantes.

3.4. Antocianinas

Por su distribución, constituyen el grupo más difundido de los pigmentos vegetales. Se localizan principalmente en flores y frutos de plantas superiores y sus colores varían desde casi incoloro hasta amarillo, rojo, violeta y azul. Son los responsables principales del color de los frutos de las familias botánicas Vitaceae (uvas) y Rosaceae (manzanas, peras, ciruelas, entre otras), aunque también se encuentran en otras familias a las que pertenecen fresas, moras, repollo morado, berenjenas, etc. No se encuentran en el reino animal, a menos que provengan de la ingesta. Son solubles en agua y representan los colorantes naturales utilizados en preparaciones acuosas (gelatinas, refrescos, helados, etc.).

> Nótese que, aunque se hable de "colorantes responsables principales del color", siempre están acompañados en el vegetal con colorantes pertenecientes a otras familias químicas, y esto vale para todos los colorantes naturales.



Químicamente, las antocianinas se identifican como polihidroxifenoles (o polifenoles) y forman parte del grupo de los *flavonoides*; son compuestos insaturados altamente conjugados. En la naturaleza, estos compuestos siempre están acoplados con azúcares unidos a través de los grupos OH, por lo que se conocen como *glicósidos,* y el enlace que se forma se denomina *unión glicosídica*. La especie sin azúcares o *aglicona* se denomina *antocianidina*. Estos compuestos son de naturaleza iónica; son cationes que forman sales, conocidas también como *sales de flavilio*, en las cuales el anión puede provenir de un ácido orgánico (fórmico, acético, oxálico, tartárico y otros) o inorgánico (clorhídrico, sulfúrico, etc.), generalmente producto del tratamiento químico para la obtención del material colorante. El catión de la sal es la parte colorante. En la figura que está a continuación, se muestra un acetato de pelargonina cuando R es glucosa (azúcar), por tanto una antocianina, o acetato de pelargonidina si R es un hidrógeno, y en este caso es una antocianidina. Ambas son las sales de flavilio más sencillas.

R= Azúcar: Antocianina
R= H:Antocianidina

Una sal de flavilio

Están presentes en la dieta humana y animal desde la Prehistoria, y su inocuidad ha sido por ello demostrada, al menos en las dosis que se encuentran en las fuentes naturales. Es más, por ser polihidroxifenoles, tienen propiedades antioxidantes que los favorecen como sustancias beneficiosas al organismo.

En las plantas se encuentran, generalmente, varias antocianinas junto con otros flavonoides, y todo ello forma parte del colorante y así se extraen de las fuentes naturales; sin embargo la uniformidad del material extraído es poco probable, porque, como en otros casos de colorantes de

origen natural, hay diversas limitaciones, tanto en los procesos que se emplean para su aislamiento, como por la escasa uniformidad del vegetal utilizado como materia prima.

Aunque ha habido varios intentos de producir antocianinas a partir de cultivos celulares, por ejemplo, de fresas y moras, para obtener productos más uniformes y controlar la composición del material colorante, todavía la fuente principal del colorante comercial es el residuo de la industria vinícola, en especial de la producción de vinos tintos. Estos extractos son mezclas de compuestos monoméricos y poliméricos en los cuales se unen varias moléculas de antocianinas y otros flavonoides formando lo que se conoce como *taninos* que, de nuevo, varían en composición dependiendo de la fuente y de los procesos mismos de vinificación. Los taninos de alto peso molecular son los responsables de los depósitos de los vinos envejecidos.

La estabilidad de las antocianinas, y en consecuencia su color, es relativa. En soluciones acuosas, tiene lugar una serie de equilibrios que conducen a varias especies químicas, cuyas concentraciones, para una misma sal de flavilio, dependen principalmente del pH del medio*.

***** Las especies que se generan lo hacen a través tres diferentes equilibrios: *equilibrio ácido-base*, *equilibrio por hidratación* y *equilibrio tautomérico*. Las especies tienen diferente color, porque representan sistemas conjugados diferentes. Dependiendo de los sustituyentes en la sal de flavilio, varía el pKa y, por lo tanto, también varían los valores de pH a los cuales ocurren los diferentes equilibrios. En general, a valores bajos de pH (menores de 2), predomina la estructura *cromenol* (incolora); a pH 3-5, predomina el *catión flavilio* (color rojo); y a valores de pH más altos, las *anhidrobases* (azules) se hacen presentes. Es por ello que, si al agua de cocción de un vegetal que los contiene, por ejemplo, repollo morado, se añade bicarbonato, la solución se pone azul.

Equilibrio de hidratación

Catión flavilio *(Rojo)*

Equilibrio ácido-base

Cromenol *(Incoloro)*

Chalcona *(Amarillo)*

Anhidrobases *(Azules)*

Equilibrio tautomérico



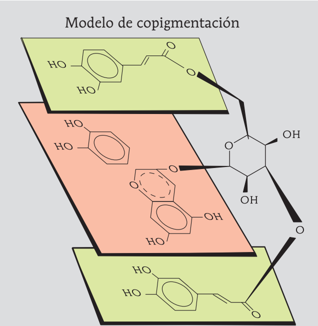
Cuando se añade zumo de limón a una infusión de té, el color de la misma palidece; esto es consecuencia del equilibrio ácido-base de las antocianinas presentes, por medio del cual se acumula el catión flavilio y éste, en parte, se transforma en cromenol a expensas de las anhidrobases más oscuras.

El color de las antocianinas depende, además de su estructura y del pH del medio, de otros factores, entre los cuales están otras sustancias que reaccionan reversible o irreversiblemente con las antocianinas. Por ejemplo, el ácido ascórbico, en presencia de oxígeno, decolora una solución de antocianina. A su vez, hay compuestos que intensifican y aun modifican y estabilizan el color. Tales compuestos se conocen como *copigmentos* y son, en general, sustancias orgánicas de estructuras químicas relacionadas con las antocianinas como polifenoles, ácido cinámico, cumarinas y ciertos aminoácidos*.

Gracias al fenómeno de copigmentación, el color se presenta como más azul, más brillante y más estable. El fenómeno se debe a la formación de un complejo poco estable que se mantiene unido mediante puentes de hidrógeno, y transferencia de carga. Se forma entre el copigmento y la anhidrobase, por lo cual el valor del pH es importante, pues determina la concentración del último.

La relación pigmento-copigmento es específica, pues un copigmento puede afectar el color de ciertas antocianinas, pero dejar inalteradas otras. La copigmentación con compuestos fenólicos, por ejemplo los derivados del romero, se está empleando para estabilizar el color de jugos de frutas y prolongar su vida de anaquel. La estrategia de estabilización se basa en la

***** Los complejos pueden ser intramoleculares, como el indicado en la figura, donde dos restos de ácido ferúlico (en verde) actúan como el pan en el sándwich, es decir, protegiendo la porción de antocianina, el relleno del sándwich, que se unen mediante una porción de azúcar, integrando todo el segmento rojo de la figura. Estos arreglos son más complicados si el pan y el relleno del sándwich son moléculas distintas.



propiedad de interacción en solución acuosa de las antocianinas con los copigmentos, en un proceso similar al que ocurre durante la maduración del vino tinto.

Un pigmento particularmente estable es la alatanina C, que se obtiene del mapuey morado, y responsable principal de su color. En esta molécula, está presente, junto a la sal de flavilio (cianidina), el fragmento copigmentante (el ácido sinápico) unido a través de dos moléculas de glucosa.

Alatanina C

Cianidina *(pigmento)* — Glucosa — Glucosa — Ácido sináptico *(copigmento)*

Unión glicosídica — Unión éster

El calor, la presencia de oxidantes y la luz afectan la estabilidad de estas moléculas. La descomposición procede con el rompimiento del anillo que tiene el oxígeno de la antocianina y la hidrólisis de las uniones ésteres y glicosídicas. La presencia de metales multivalentes favorece la formación de complejos con los OH libres en el núcleo de antocianina, y ello es la causa del cambio de color de las frutas enlatadas. Por esta razón, las latas son barnizadas con pigmentos sanitarios que además de proteger la lata de la corrosión, preservan el color de los alimentos enlatados.

Cuando el sistema conjugado se rompe, hay pérdida de color o hay cambios de tono. Esto es en parte la causa del cambio de color que se observa durante el envejecimiento del vino. En este proceso, la formación gradual de polímeros condensados (*taninos*) modifican el rojo brillante de los vinos jóvenes al marrón de los vinos más maduros. El cambio es más notorio cuando hay mayor número de grupos hidroxilo libres en el pigmento; la esterificación de los grupos OH es una manera de estabilizar el color, porque evita la formación de polímeros.

Como se indicó antes, la pérdida del color o *blanqueo* se debe a la destrucción parcial del sistema conjugado. El blanqueo puede ser reversible cuando sólo ocurre una reacción ácido base y con el ajuste apropiado del pH es posible restablecer el color. Pero hay blanqueos irreversibles, y éstos

son el resultado de aductos estables como los que se forman cuando una antocianina se trata con anhídrido sulfuroso (SO_2).

Blanqueo de una antocianina

Anhídrido sulfuroso

Aducto

El anhídrido sulfuroso (SO_2) cumple varios papeles. En la vinificación, evita la oxidación de mostos y vinos, retarda la formación de polímeros condensados (taninos), inhibe el crecimiento de las bacterias lácticas y, al reaccionar con productos de fermentación como el acetaldehído, forma un aducto estable y el sabor-olor indeseable del acetaldehído no se aprecia, con la consecuente mejora gustativa, de frescura y aroma.

La formación de aductos, como el indicado en la figura anterior, es aprovechada para el blanqueo de frutas conservadas como las cerezas, que serán posteriormente reteñidas con colorantes sintéticos más estables como el rojo allura en la preparación de cerezas al marrasquino.

3.5. Sustancias porfirínicas

En los alimentos derivados de los seres vivos, hay pigmentos que son propios de su metabolismo y cumplen una función específica para el mantenimiento del organismo, diferente a la de impartir color. Entre éstos, están los pigmentos porfirínicos, o pigmentos *heme*, que en los vegetales están representados por la clorofila, y en los animales por la hemoglobina y la mioglobina. Nos referiremos aquí a los que se ingieren corrientemente junto con los alimentos, porque son parte de ellos o eventualmente han sido añadidos en preparados comerciales: la clorofila y la mioglobina.

3.5.1. Clorofilas

La clorofila es un responsable de la primera etapa de la transformación de la energía solar en energía química; se encuentra

en todos los vegetales verdes, ubicada en los cloroplastos y asociada a lípidos y lipoproteínas. Como material pigmentante, a pesar de su amplia distribución, tiene poco valor debido a su escasa estabilidad; aun así, se obtienen clorofilas comerciales por procesos de extracciones sucesivas con solventes orgánicos a partir de ortigas, espinacas, alfalfa, etc. De los extractos, se eliminan carotenoides, ceras, grasas y otros compuestos liposolubles por extracción con nafta. Los pigmentos son separados por centrifugación y filtración, y el residuo es utilizado en las preparaciones comerciales.

La clorofila está constituida por un núcleo porfirínico (*grupo heme*) con un átomo de magnesio coordinado y un fragmento de ácido propiónico esterificado con fitol, que es un alcohol de veinte átomos de carbono. La clorofila natural está compuesta por una mezcla 3:1 de clorofila A y clorofila B, que se diferencian en un grupo formilo (CHO) para la clorofila B, en lugar del grupo metilo de la clorofila A. Las moléculas sin el fitol se conocen como *clorofilidas* A y B, respectivamente, a las clorofilas libres de magnesio se las denomina *feofitinas,* y *fórbidas,* a las clorofilidas sin magnesio.

CH_2 R' H_3C N N M N N CH_3 H_3C CH_3 O $R''O_2C$ CO_2CH_3

Éster propionato

$—H_2C$ CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

Grupo fitilo

R'	R"	M	
CH_3	Fitilo	Mg	Clorofila A
CHO	Fitilo	Mg	Clorofila B

Clorofilas —(- Fitol)→ Clorofilidas

Clorofilas ↓ - Mg → Feofitinas; Clorofilidas ↓ - Mg → Feofórbidas

Feofitinas —(- Fitol)→ Feofórbidas

El color de las clorofilas se altera por foto-oxidación, calentamiento y medio ácido. La alteración más frecuente y más perjudicial para el color de los alimentos es la pérdida del átomo de magnesio en la formación de las feofórbidas y feofitinas, las cuales presentan colores pardo-oliva, característicos de las verduras y hortalizas verdes cocinadas por cierto tiempo. Por su parte, la hidrólisis del fragmento propionato (pérdida de fitol) no altera el color verde brillante de las clorofilas. El magnesio puede ser reemplazado por metales bivalentes: cobre, hierro, zinc, y éste es el principio para la obtención industrial del pigmento artificial CI-natural

green Nº 5, más estable que las clorofilas con magnesio. La toxicidad del cobre limita su uso, pero en la Unión Europea está permitido para algunos productos (caramelos y gomas de mascar).

Posiblemente, la formación de pequeñas cantidades de complejos de cobre explica la recomendación de los antiguos libros de cocina de usar recipientes de cobre para cocinar arvejas.

3.5.2. Mioglobina y el color de la carne

Los pigmentos responsables del color rojo de la carne sin tratamiento son *mioglobina* (principalmente) y *hemoglobina*; a medida que su concentración aumenta, el color es más intenso: las carnes de pollo y pescado blanco son escasas en mioglobina. El color depende de varios factores que involucran la concentración de ambos pigmentos, como por ejemplo, el corte (la carne de los muslos de pollo es más roja que la de pechugas), de la especie (la carne de avestruz es roja, la de los atunes es más roja que la de mero); del desangrado en el matadero, ya que esto último elimina gran parte de la hemoglobina; de la edad del animal, y otras causas. Durante la cocción, estos pigmentos se descomponen y el color cambia.

La hemoglobina y la mioglobina son cromoproteínas: proteínas responsables del transporte de oxígeno; la primera, asociada a la sangre y, la segunda, a los músculos. La hemoglobina está constituida por cuatro cadenas polipeptídicas y cuatro grupos heme, de tal manera que cada una posee dos cadenas idénticas A y B, que se encuentran unidas entre sí por puentes de hidrógeno y enlaces iónicos (ver capítulo IV). Por su parte, la mioglobina posee sólo una cadena peptídica y un grupo heme. Cuando el grupo heme tiene asociado el hierro bivalente (Fe^{2+}), son de color rojo brillante. En la carne fresca, el hierro de la mioglobina está en estado ferroso (Fe^{2+}) y, si tiene asociado una molécula de oxígeno, forma la *oximioglobina*, de color rojo brillante, que es el que se observa en la parte exterior de la carne. En el interior, la mioglobina no tiene oxígeno unido, está como *desoximioglobina*, que tiene un color rojo púrpura más oscuro. La oximioglobina y desoximioglobina son interconvertibles, dependiendo de la presión parcial de oxígeno y, en la práctica, de la superficie de contacto. En la figura que está en la siguiente página, se representa el grupo heme coordinado con una proteína y con el oxígeno.

Proteína

Hemoglobina //Mioglobina

El ion ferroso es inestable, su oxidación se produce con cierta rapidez, pasando a ion férrico (Fe^{3+}). Al cambiar el estado de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{+3}, cambia el color a rojo oscuro (púrpura), y eso ocurre tanto en la hemoglobina como en la mioglobina, y en este estado ya no funcionan como transportadores de oxígeno. La mioglobina con Fe^{3+} recibe el nombre de *metamioglobina* o *ferrimioglobina*, que tiene el color de rojo oscuro a marrón, típico de la carne almacenada. La oxidación Fe^{+2} a Fe^{+3} puede revertirse por la acción de la enzima metamioglobina-reductasa, en presencia de agentes reductores. En la fabricación de embutidos, se emplea como conservante nitrito de sodio; éste se descompone a óxido nitroso (NO) que se une al hierro de la mioglobina, dando *nitrosilmioglobina*, responsable de la pigmentación rosa de las salchichas y carnes curadas. Los cambios de color de la carne están indicados en el capítulo IX.

El cambio de color que sufre la carne durante la cocción se debe a la formación de *ferrihemocromo*, producto de la oxidación del hierro a Fe^{+3}, que le confiere parte del color gris marrón a la carne cocida. Hay otras transformaciones químicas que intervienen en el cambio de coloración como la reacción de Maillard, que produce diferentes sustancias aromáticas y coloreadas.

En la oxidación de la mioglobina, se puede formar superóxido (un radical), que da lugar a reacciones de oxidación de la grasa que acompaña la carne.

$$Mb\text{-}Fe^{2+} + O_2 \longrightarrow Mb\text{-}Fe^{3+} + O_2^{\cdot -}$$

El color de la carne puede conservarse por tratamiento con monóxido de carbono que se une al hierro en lugar del oxígeno, formando *carboximioglobina.*

3.6. Otros colorantes

Muchos otros colorantes empleados en la industria alimentaria están como tales en la naturaleza, un ejemplo es la *riboflavina* (vitamina B2), responsable del color amarillo de la orina y del suero de la leche. Está presente de forma natural en carnes, leche, huevos etc. Como colorante, tiene la ventaja de ser estable frente al calentamiento, pero cuando se expone a la luz inicia reacciones que alteran el aroma y el sabor de los alimentos, por lo que tiene poca utilidad como aditivo de color.

CH_2-$(CHOH)_3$-CH_2OH ; H_3C ; H_3C ; N ; N ; N ; O ; NH ; O

Riboflavina

Otro colorante de origen animal es el *carmín*, o "extracto de cochinilla" que, tal vez, es el que tiene el registro como colorante más antiguo: la *laca,* un fluido viscoso exudado por el insecto *Coccus laccae* que se endurece con el aire. El principio colorante del carmín es el ácido carmínico, una antraquinona unida a una molécula de glucosa: el carmín corresponde a una laca de aluminio del ácido carmínico. El carmín actual se obtiene a partir de la hembra del *Dactylopius coccus,* que habita en cactos de Centro y Sur América; Perú es el principal productor del carmín. En alimentos, se emplea en bebidas alcohólicas, productos lácteos y cárnicos, y para dar el color rojo a la superficie de los bastoncitos de *surimi*, sucedáneo de la carne de cangrejo. El colorante natural no debe confundirse con el rojo cochinilla o rojo carmín que corresponde a un colorante sintético.

HO_2C ; HO ; O ; O ; OH ; OH ; OH ; O ; HOH_2C ; O ; OH ; OH ; OH

Ácido carmínico

Cochinilla

El *índigo*, colorante azul originalmente extraído de una leguminosa, *Indigoifera tinctorea,* fue por muchos años una fuente comercial importante de varios países de Asia, América y África. Es actualmente un producto de síntesis, y se utiliza para ajustar los tonos azulados de ciertos alimentos de base acuosa: bebidas y confitería. El índigo ha sido el colorante clásico de los *jeans*. La BASF fue la primera industria importante productora del índigo.



Laboratorio de BASF para la producción de índigo
(alrededor del año 1900)

El *indicano* (soluble en agua) es el precursor incoloro que ocurre en la planta; éste fácilmente se hidroliza y forma glucosa e *indoxilo,* que es insoluble en agua y de color amarillo, el cual se reoxida a índigo, insoluble y de color azul. Para hacerlos solubles en agua, tanto el índigo natural como el sintético, se hacen reaccionar con ácido sulfúrico, y el derivado sulfonado se conoce como *azul saxon* o índigo carmín (FDC Blue N° 2), que es el colorante usado en alimentos.

O-Glucosa
N
H
Hidrólisis
OH
N
H
Oxidación
O
H
N
N
H
O
Indicano
(incoloro)
Indoxilo
(amarillo)
Índigo
(azul insoluble en agua)
Sulfonación
O
H
N
N
H
O
SO_3Na

Índigo carmín (FDC Blue N° 2)
(azul soluble en agua)



Flores de *Indigoifera tinctorea*

3.7. Colorantes artificiales

Los colorantes artificiales (sintéticos) se destinan a productos alimenticios elaborados, tanto para el consumo inmediato como de materiales que requieren de una mínima transformación culinaria, como sopas o salsas deshidratadas, bases de refrescos, gelatinas, pudines, helados, etc.

Como se mencionó en la primera parte de este capítulo, hay una variedad considerable de colorantes artificiales provenientes de la industria petroquímica, utilizados como sucedáneos de los naturales que, por ser más estables a las condiciones de empleo y más controlados en cuanto a la composición de los diferentes lotes de producción, se prefieren cuando se destinan a productos comerciales.

La necesidad de controlar el empleo de los colorantes sintéticos surgió como consecuencia de la toxicidad, supuesta o demostrada, de alguna de estas moléculas artificiales, y por eso varias legislaciones a nivel mundial han venido modificando, a través del tiempo, los permisos de uso, que incluyen tanto el aspecto de pureza comercial como el tipo de alimento y las dosis de incorporación. Las autorizaciones de uso no solamente varían de país en país, sino también dentro de la misma legislación cambian con el tiempo, como consecuencia de nuevas evidencias toxicológicas, nuevos procesos de síntesis y purificación, intereses comerciales y otros. Por ejemplo, actualmente, la Comunidad Económica Europea autoriza unos cuarenta y tres colorantes naturales y artificiales para los alimentos, pero en 1964 sólo eran aceptados trece.

Como ya se habrá notado, la nomenclatura de los colorantes, tanto naturales como artificiales, es bastante complicada y ello es consecuencia de la reserva que se mantiene en cuanto a procesos de manufactura y uso de esos materiales. La práctica frecuente corresponde a nombres asignados a capricho de los fabricantes, que no son indicativos de una composición particular. Han habido varios intentos para clasificar los materiales cromogénicos, y la referencia universalmente aceptada es el *Color Index,* que los agrupa de acuerdo a varios criterios, uno de los cuales es su naturaleza química, y proporciona un número CI (referido al ***C****olor* ***I****ndex*) a cada uno.

Asombra también la diversidad de nombres y términos que se asigna a una misma especie química, no sólo como voluntad de la casa manufacturera, sino también de acuerdo a su presentación comercial. Todo ello trae como consecuencia confusiones inevitables. En el caso de los colorantes destinados a los alimentos, la FDA adjudica las siglas *FDC para aquellos colorantes permitidos en alimentos, drogas y cosméticos*. Sin embargo, a los fines comerciales, se mantiene generalmente el nombre tradicional, por ser más conocido. Por ejemplo, el índigo carmín, del cual otro de los nombres comerciales es indigotina, en la nomenclatura del Color Index se lo identifica como *Food Blue Nº 1*, cuando alude su uso (en este caso para alimentos), *Acid Blue Nº 74*, si se refiere a su característica química y P*igment Blue*, cuando toma en cuenta sus aplicaciones tintóreas. Por su parte, la FDA lo reconoce como *FDC Blue Nº 2*. La **C**omunidad **E**conómica **E**uropea (CEE) también tiene nomenclatura particular y además reglas propias, a veces coincidentes con las de la FDA referidas al permiso de uso.

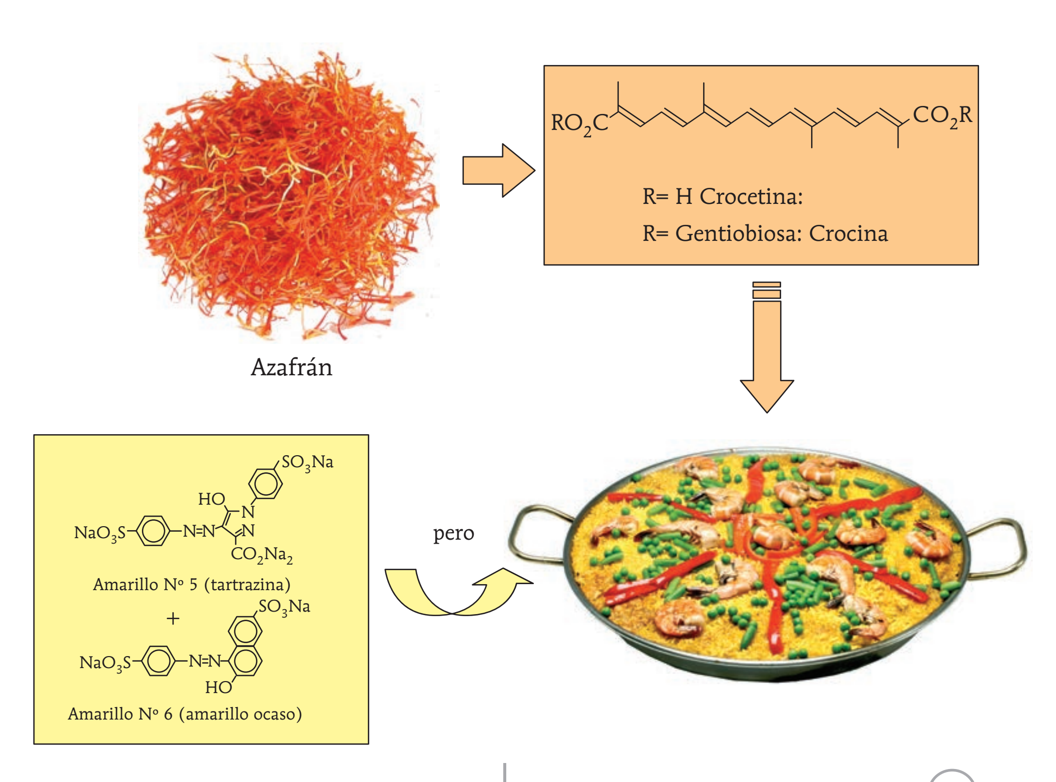
Como otros aditivos, los colorantes deben ser declarados en las etiquetas de los empaques, y para ubicarse en el tipo de colorante, la nomenclatura de la CEE le establece un número. Por ejemplo, los números del E-160 a E-169 se reservan a los colorantes naturales derivados de carotenoides, betalaínas y antocianinas. Así, el E-160a corresponde a "β-caroteno natural o mezcla de carotenos naturales o mezclados con productos sintéticos, derivados de carotenos".

Hay varias estructuras químicas asociadas a los colorantes artificiales permitidos para alimentos, algunas sencillas como el índigo carmín indicado arriba, y otras más complicadas como el *azul brillante* o *azul patente* (*FDC Blue Nº 1*).

Uno de los colorantes artificiales más controvertidos, y sin embargo permitido prácticamente en todas las legislaciones, es la *tartrazina* o

amarillo N° 5. Es un colorante *azoico* (en su estructura química está presente un grupo *azo*: -N=N-) utilizado en muchas preparaciones, incluyéndolo como sustituto del azafrán en el color para el arroz de las paellas. A pesar de las grandes controversias relativas a la aplicación de tartrazina, se sigue usando con ciertas limitaciones en alimentos y medicamentos. Ya que puede causar reacciones alérgicas en individuos susceptibles, debe ser declarado en alerta en las etiquetas, no puede emplearse en medicamentos antihistamínicos, analgésicos o en preparaciones para combatir la tos, resfríos y asma. Estas limitaciones rigen desde 1977.

El *amarillo ocaso* (o *amarillo Nº 6*) es otro colorante azoico de amplio uso, tanto como ingrediente incorporado dentro del alimento o como parte de la cubierta, por ejemplo, de algunos quesos. Ambos amarillos son considerados seguros por la FAO, por lo que están incorporados a la lista GRAS. La *eritrosina,* un colorante rojo, pertenece al grupo químico de los *trifenilmetano* y el *rojo allura* al grupo químico *azoico*; tienen certificación permanente en la FDA y de la Comunidad Económica Europea. Ambos están destinados a productos cárnicos y bebidas alcohólicas.



La CEE parece ser más laxa en el empleo de colorantes para alimentos que la FDA; por ejemplo, la *azorubina* (carmoisina) colorante rojo con tonalidades azules, es permitida por la CEE para productos de confitería, helados y pudines, pero en Austria, Noruega y Suecia no está autorizado su uso en alimentos, como tampoco en Japón y Australia, y la FDA solamente la reconoce para aplicaciones externas en drogas y cosméticos.

Azul brillante
Azul patente
FDC Blue Nº 1
E-132
CI 42090

Eritrosina
FDC Red Nº 3
E-123
CI 45430

Amarillo ocaso
Amarillo Nº 6
FDC Yellow Nº 6
E-110
CI 15985

Tartrazina
Amarillo Nº 5
FDC Yellow Nº 5
E-102
CI 19140

Rojo allura
FDC Red Nº 40
E-129
CI 16035

Azorubina
Carmoisina
E-122
CI 14720

Amaranto
Rojo Nº 2
E-123
CI 16185

Un ejemplo clásico de discrepancias es el amaranto: su empleo no está permitido en Estados Unidos, pero sí en Canadá y en países de la Comunidad Económica Europea (menos Francia e Italia). Aunque su inclusión en colorantes alimentarios fue aprobada por la FDA en 1907, su uso se descontinuó en 1975, cuando surgieron resultados contradictorios en cuanto a su seguridad y, en 1976, la FDA lo eliminó de la lista de colorantes permitidos, porque no había certeza de su inocuidad. Su inclusión en los colorantes certificados ha sido solicitada varias veces a la FDA, pero debido a la falta de pruebas contundentes, no hay decisión definitiva para su designación como colorante FDC.

Otros materiales colorantes se añaden a los alimentos, no sólo para impartir color, sino para ocultar colores indeseables; por ejemplo, el *óxido de titanio,* que se usa para blanquear los quesos blancos que, por manufacturarse a partir de leche con alto contenido de carotenoides, resultarían amarillentos, así como para preparar las cubiertas blancas (*fondants*) de productos de pastelería. El *color caramelo,* obtenido por caramelización del jarabe de azúcar, es el colorante casi exclusivo de bebidas de cola y alcohólicas, además de salsas, sopas y otros. El *marrón chocolate*, un colorante diazoico, es de uso en dulcería económica y el *negro brillante PN,* que es también un colorante diazoico, se emplea en regaliz y para teñir sucedáneos del caviar. La *guanina* (extraída de escamas de pescado) ofrece colores perlados, especialmente usada en cubiertas de confitería; sin embargo, como sustitutos más estables y controlables, se emplean pigmentos perlados sintéticos obtenidos a partir del *oxicloruro de bismuto*.

Negro brillante PN

Marrón chocolate

Hay que recordar que los colorantes añadidos pueden ser varios simultáneamente y actúan como maquilladores a fin de ofrecer un producto apetitoso.

4. Incorporación del color a los alimentos

Se ha mencionado lo atractivo que debe resultar un alimento para ser aceptado por el consumidor y, en este aspecto, los colorantes juegan un papel fundamental. El uso de materia pigmentaria depende tanto del tipo de alimento al cual debe incorporarse como de la naturaleza del aditivo. No todas las coloraciones se logran por incorporación directa al alimento. Los colorantes sintéticos sólo pueden ser añadidos directamente durante la elaboración o al producto terminado, mientras que con los carotenoides y sus derivados artificiales idénticos a los naturales, hay dos maneras fundamentales para introducir el color.

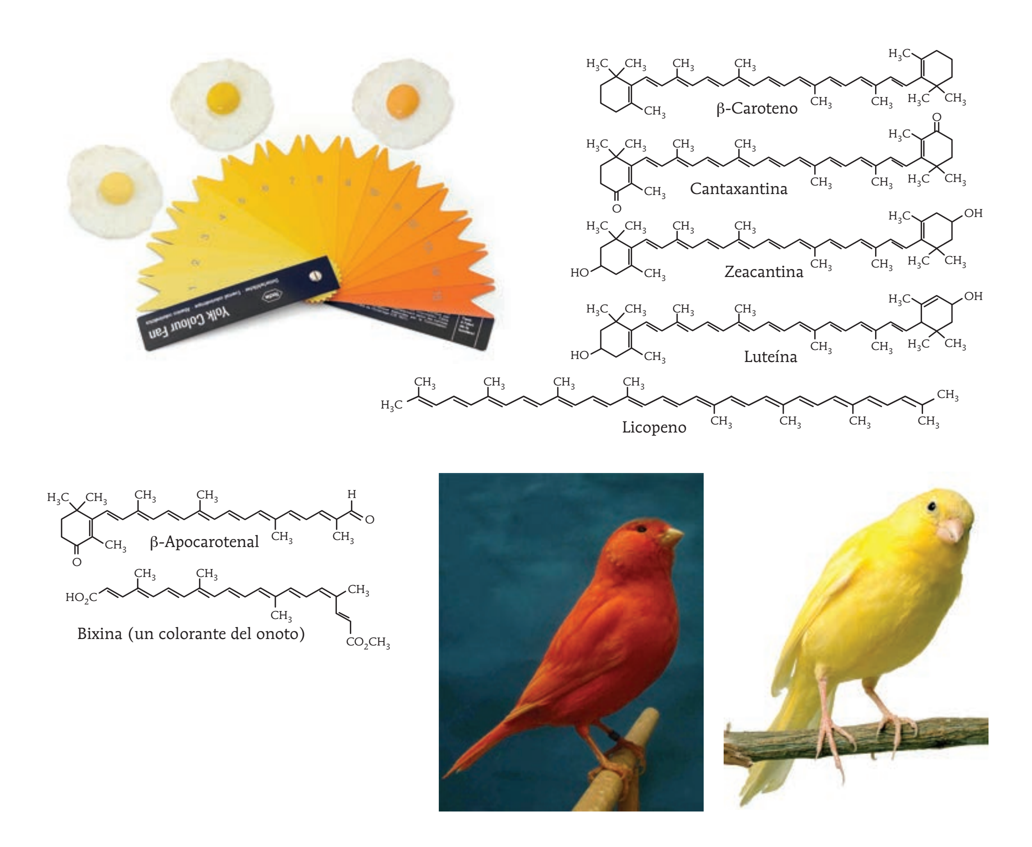
4.1. La ruta indirecta

Se basa en suministrar dietas a animales (productores de leche, huevos, grasa o carne) en las cuales se acumulan los carotenoides. Por ejemplo, para la manufactura de la mantequilla, las empresas necesitan colores uniformes del producto en todos los lotes. Las vacas que en verano consumen pastos frescos con contenido alto de carotenoides dan una leche con grasa amarilla y la mantequilla resulta amarilla. Cuando el pasto fresco no está disponible, las vacas consumen heno seco, en el cual el contenido de carotenoides ha disminuido debido a la degradación enzimática en el pasto, por lo que la leche es más blanca y la mantequilla más clara. Para uniformar el producto, se suplementa el alimento de la vaca con carotenoides, especialmente β-caroteno, hasta reproducir el color de la leche del verano: es la clave de la propaganda "Un queso amarillo sin el amarillo". Los colorantes añadidos por esta vía deben ser aquellos que el animal pueda metabolizar; los carotenoides son casi los únicos utilizados en este proceso.

Otro ejemplo es el añadido de xantofilas a los alimentos de las truchas para hacerlas "salmonadas" (color rosado en la carne) y a los salmones para incrementar su color rosa; y, así mismo, el suplemento alimenticio para camarones y langostinos.

Tal vez, el ejemplo más familiar es el color de la yema del huevo. Éste es otro problema industrial. En las diferentes culturas, el color del

amarillo preferido del huevo varía y se emplea el añadido de carotenoides comerciales, tanto sintéticos (α y β caroteno, cantaxantina), semisintéticos (ésteres de bixina), o extraídos de fuentes ricas (luteína, del tagete, o licopeno, del tomate) para aumentar u homogenizar el color de la yema, así como de la carne del ave procesada. La compañía Roche propone un "abanico de colores" con el cual se puede seleccionar el color deseado para las yemas en función de la composición de la mezcla de carotenoides a suministrar en el alimento a las gallinas. El color también depende del consumo que tendrá el huevo. Para consumo directo, es preciso, en general, un color amarillo rico, pero claro; si el huevo se destina a la fabricación de otros productos, por ejemplo, mayonesa, dulcería, pastas, etc., es necesario un amarillo más oscuro en la yema, para que el producto resulte agradable a la vista e insinúe una alta concentración de huevos en él. Este mismo principio se emplea para enriquecer el color de las plumas de los canarios.



4.2. La ruta directa

Se basa en la adición de materia colorante al producto final y se aplica tanto con colorantes sintéticos como naturales. En estos casos, debe considerarse la solubilidad de la materia colorante en el medio en que se va a incorporar. Los colorantes sintéticos, solubles en agua, son introducidos directamente en el producto terminado, o en la base comercial. Por ejemplo, en la elaboración de refrescos, se añaden los colorantes sintéticos naranja, rojo, amarillo, azul, entre otros, dependiendo del sabor del refresco, junto con el azúcar, el sabor artificial, el ácido cítrico y otros ingredientes. También los colorantes naturales, como betalaínas y antocianinas y sus extractos, por su solubilidad en agua, son de aplicación directa en los alimentos de base acuosa.

Si el medio no es acuoso, se emplean colorantes liposolubles, como los carotenoides. Éste es el principio de los cubitos de caldo, de la coloración de la margarina y de algunos quesos, de las coberturas de dulcería y de productos farmacéuticos o cosméticos. Un ejemplo culinario es el polvo de onoto utilizado en los guisos criollos.

Tanto los colorantes destinados a la industria como aquellos para uso doméstico, liposolubles e hidrosolubles, se presentan comercialmente como polvos dispersables que contienen, además de la materia pigmentaria, otros “diluyentes” como almidón, azúcar y aditivos que los hacen de fácil incorporación según el medio donde apliquen. Ello facilita la dosificación, especialmente cuando se trata de colorantes sintéticos de alto poder tintóreo.

Referencias

1. L. Taiz y F. Zeiger, "Plant Physiology", 4ª ed., Sinauer, Sunderland, MA, USA, 764, 2006.
2. D.M. Marmion, "Handbook of US colorants for food, drugs and cosmetics", John Wiley & Sons, Inc., 1979, ISBN 0-471-04684-1.
3. J.C. Bauernfeind, ed., "Carotenoids as colorants and vitamin-A precursors", Food Science and Technology. A Series of Monographs, Academic Press, 1981, ISBN 0-12-082850-2.
4. D. Marcano, "Introducción a la química de los colorantes", Reverté Venezolana, 1990, ISBN 980-294-038-0.
5. D. Marcano y M. Hasegawa, "Fitoquímica Orgánica", Ediciones CDCH-UCV, 2ª ed., 2002, ISBN 980-00-2066-7.
6. T.W. Goodwin, "Chemistry and biochemistry of plant pigments", vol. 1, Academic Press, 1976, ISBN 0-12-289901-6.
7. P. Markakis, ed.,"Anthocyanins as food colors", Food Science and Technology, Academic Press, 1982, ISBN 0-12-472550-3.

Capítulo VI El sabor de los alimentos



1. Introducción

Si hay algo complejo, es tratar de organizar la información, de manera resumida, acerca de los sabores de los alimentos. El número de ingredientes individuales, naturales o sintéticos, en condimentos disponibles para los especialistas es enorme; además, la creatividad del hombre para producir combinaciones particulares hace este campo aún más complicado. Gracias a las nuevas técnicas de análisis y de síntesis, a diario se identifican nuevos ingredientes en los sabores o aromas de materiales naturales tradicionales o ignorados y se obtienen nuevas moléculas sintéticas que presentan sabor y olor.

La aceptación inicial de un alimento viene determinada por su aspecto, olor, gusto y textura, en ese orden. Estas características tienen componentes sicológico y cultural. Este último factor es fundamental en el análisis sensorial, en el cual un grupo de catadores cuantifican su percepción en lo que atañe a la aceptación del alimento por el núcleo humano al cual va dirigido.

Antes de continuar, es importante aclarar que el sabor y el olor no son percepciones aisladas; corresponden a las características organolépticas

de uno o varios componentes, mezclados de una manera precisa, cuya apreciación incluye aspectos como gusto-aroma (al cual se acuña el término *flavor*) y textura. Aunque aquí se utilice el término *sabor*, en realidad se refiere al *flavor*, advirtiendo que el análisis sensorial reconoce cuatro sabores básicos: dulce, amargo, ácido (agrio) y salado, y cada uno es diferenciado en una zona particular de las papilas gustativas y siempre está asociado al olor de la muestra, que es producto de la captación de sustancias volátiles por el olfato.



La sensación de acidez está asociada a la concentración de iones H+, y la del salado a la presencia de iones metálicos como Na+, K+, Li+ y sólo en menor proporción al ion cloruro; pero la distinción entre dulce y amargo es mucho más compleja (ver capítulo VII). Una quinta sensación es el *umami*, ligada a un receptor que detecta el ácido glutámico, un sabor encontrado comúnmente en la carne, queso y en condimentos artificiales que contienen glutamato monosódico, como la salsa de soya, los cubitos de caldo, etc.

El sabor es percibido en los receptores en las células de las papilas gustativas, cuya naturaleza, número y ubicación dependen de la anatomía y fisiología propia del degustante, y varía de acuerdo a las condiciones de patologías, estado nutricional, estado emocional y otros factores. Se trata de una interacción a nivel molecular de los receptores con las moléculas responsables del sabor-aroma. El mecanismo exacto no es conocido todavía, pero se sabe que el proceso involucra una gran cantidad de estímulos que interaccionan de manera muy compleja, y van desde la liberación del sabor por parte de la molécula en la boca, el transporte a los receptores específicos, el mecanismo de transducción hasta la señal local en el cerebro.

El sabor de un determinado producto sin modificación, por ejemplo, una manzana recién cosechada y cruda, es el resultado de la percepción de varias sustancias presentes en el fruto. Al cabo de cierto tiempo, el sabor de la manzana se modifica y el cambio se debe, entre otros factores, a la variación en la concentración y tipos de azúcares presentes producidos por la acción del sistema enzimático propio de la manzana, así como a la hidrólisis de los glicósidos* que a su vez pueden liberar las agliconas con

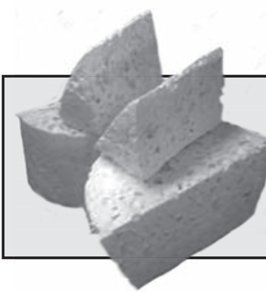
* Una molécula formada por una porción de azúcar y otra diferente a un carbohidrato se conoce como glicósido. A través de la hidrólisis, se descompone liberando el carbohidrato y el remanente se conoce como aglicona.

sabores diferentes a los glicósidos correspondientes. Al cocinar la manzana, el sabor también se modifica. Varias son las causas. Por ejemplo, los compuestos volátiles abandonan (parcialmente) la manzana, los azúcares caramelizan, la grasa de las células de la corteza se liberan y, así, muchos otros cambios que incluyen reacciones entre las moléculas de la manzana. Todo ello estimula nuevos receptores que determinan la variación en la percepción del sabor-aroma.

En resumen, los procesos a que están sometidos los alimentos naturales producen alteraciones en el sabor-aroma y estos cambios pueden ser inducidos por el calor, por reacciones con otras sustancias químicas presentes, ácidos por ejemplo, o tener origen enzimático, propios del alimento o por la presencia de microorganismos, etc., pero en todo caso se trata de reacciones químicas que conducen a nuevas moléculas sápidas.

Por ejemplo, una grasa es un triglicérido que en presencia de calor y oxígeno se oxida, rompiendo la cadena de la porción del ácido graso (ver capítulo II), lo que origina cetonas y aldehídos de bajo peso molecular, con sabores propios de las moléculas generadas. Además, el triglicérido puede hidrolizarse, formando ácidos grasos libres, con aromas y sabores particulares. Ambos procesos también son inducidos por enzimas: las *peroxidasas*, que oxidan la cadena, y las *lipasas*, que hidrolizan los ésteres de la molécula del triglicérido. Si las reacciones son controladas, los productos aromáticos generados proporcionan gustos agradables, pero sin control pueden desarrollar olores y gustos desagradables que corresponden al enranciamiento de las grasas.

El sabor-aroma de un determinado producto depende de la concentración de las moléculas sápidas en él. Por ejemplo, el diacetilo es el responsable principal del olor a mantequilla rancia; su origen es la fermentación del ácido láctico proveniente de la lactosa, y es inducido por bacterias lácteas. Sin embargo, esta misma fermentación es necesaria para desarrollar ciertos sabores típicos de algunos quesos fermentados como: Emmental, Cheddar y Parmesano, en los cuales se han evaluado concentraciones de diacetilo de 2,9 ppm, 0,16-3,35 ppm, y 1,14-2,85 ppm, respectivamente.



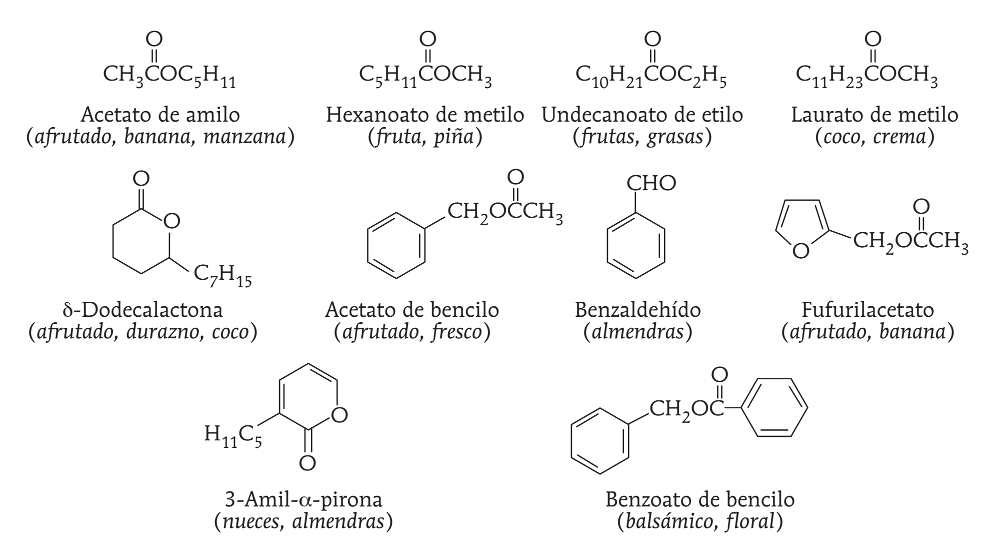
En general, el diacetilo no se encuentra en quesos frescos, no obstante, en el queso Palmita (estado Zulia), ha sido detectado, aunque en muy baja concentración. También está presente en otros productos lácteos, en jugos de frutas, cerveza y vinos.

Lactosa → Diacetilo

2. Las moléculas responsables del sabor-olor

Como se mencionó antes, el sabor es la respuesta fisiológica y psicológica del individuo a los estímulos que provocan la ingesta de las moléculas y de los iones que conforman un determinado alimento. Algunas de estas especies químicas tienen sabores-olores propios que superan al resto y que son mayormente responsables e indicativas de un sabor particular. Descartando el factor humano en la percepción de un sabor, sería casi imposible enumerar todas las moléculas que contribuyen a un determinado sabor, sobre todo si se consideran los efectos sinérgicos entre ellas y con el olor y la textura, teniendo en mente que, aun para la misma combinación de moléculas sápidas, las concentraciones relativas de cada una modifican la sensación final.

En general, puede indicarse que en las frutas predominan los ésteres de bajo peso molecular (acetato de amilo, acetato de bencilo, propionato de metilo); en el coco, los ésteres y lactonas de mayor peso molecular (laurato de metilo, undecanoato de etilo, δ-dodecalactona, entre otros); en las almendras, los aldehídos y ésteres con anillos bencénicos (benzaldehído, benzoato de bencilo) y compuestos heterocíclicos (furfurilacetato, 3-amil-α-pirona), etc. Una misma molécula puede estar presente en más de una fruta o semilla, aunque se le asigne a una especie particular por haber sido aislada de esa fuente en la cual se encuentra en mayor proporción. De todas maneras, las concentraciones naturales de las moléculas de sabor-aroma son muy bajas, del orden de partes por millón (ppm). Algunas de estas moléculas se ilustran continuación.



En alimentos no procesados, es posible lograr alguna información acerca de las moléculas sápidas principales, pero el sólo calentamiento produce cambios en su composición. Así, los sabores y aromas de las carnes cocidas, sin condimentos, están constituidos por cerca de mil compuestos químicos que han sido identificados entre los constituyentes volátiles de las carnes de res, ternera, pollo, cerdo y cordero. Pertenecen a varias familias químicas: hidratos de carbono, alcoholes, tioles, aldehídos, ésteres, furanos, tiofenos, piridinas, pirazinas, tiazoles, pirroles, oxazinas y otros. Predominan los compuestos heterocíclicos azufrados que contienen además, nitrógeno, algunos de los cuales se ilustran.

$COCH_3$ H_3C S CH_3
3-Acetil-2,5-dimetiltiofeno

H_3C N N CH_3
2,5-Dimetilpirazina

H_3C N H_3C S CH_3
2,4,5-Trimetiltiazol

HSH_2C CH_2SH
1,6-Hexanoditiol

Por su parte, el sabor de las carnes crudas tiene su origen en diversas degradaciones de la mioglobina y de los ácidos nucleicos. Tales degradaciones son de origen enzimático y su mecanismo desempeña un papel fundamental en la transformación post mórtem del músculo de la carne, es decir, en la *maduración* de la carne (ver capítulo IV).

3. Aditivos de sabor

El sabor propio de un alimento, inclusive a nivel doméstico, es variable, pues depende tanto de la composición como del procesamiento de los ingredientes. Sin embargo, la industria alimentaria debe presentar al público productos homogéneos en los diferentes lotes de manufactura; por tanto, no puede atenerse sólo a la materia prima (cuya uniformidad no siempre es constante) y al proceso estandarizado, sino que debe agregar otros materiales entre los cuales están los *aditivos de sabor* para mantener constantes las características organolépticas.

Aunque se supone que los aditivos de sabor no deben ser usados para enmascarar una materia prima en mal estado, los manufactureros han adoptado métodos para ocultar sabores no deseados, algunos provenientes de aditivos necesarios para la elaboración y estabilización del producto final; es decir, utilizan agentes que enmascaran sabores no adecuados en la base funcional y, paralelamente, emplean *modificadores* y *reforzadores* (*potenciadores*) del sabor, hasta llegar al producto esperado. Mientras que los atributos de los reforzadores mantienen el perfil del sabor original, los modificadores impactan la percepción sensorial. Un ejemplo típico de un potenciador es el glutamato de sodio, y de un modificador es la miraculina (ver capítulo VII).

La FDA define a los reforzadores del sabor como *aquellas sustancias que al ser añadidas suplementan, aumentan o modifican el sabor-aroma original sin aportar sus propias características de sabor-olor*. De esta definición, se podría advertir una cierta superposición entre potenciadores y modificadores; sin embargo, los potenciadores, que también pueden modificar el aroma, lo hacen *sin impacto* en el sabor original.

De nuevo, es difícil distinguir entre un potenciador y un modificador, ya que ello depende del producto al cual se aplica y de su concentración relativa. Mucho trabajo químico se dedica a modificar la percepción de un alimento al introducirlo en la boca, por ejemplo, para ofrecer una sensación de cremosidad o de frescura. Para alcanzar la percepción del sabor-aroma deseado, el químico trabaja con compuestos aromáticos, semiaromáticos y semivolátiles: su trabajo es una mezcla de arte y ciencia destinado a aumentar la aceptabilidad y apreciación del producto. Estos compuestos que se adicionan son tanto de origen natural, como sintéticos.

En los alimentos elaborados domésticamente, en restaurantes, o industrialmente, la adición de materiales como sal, azúcar, especias y



Una mermelada o jalea de frambuesa, cuyo aroma se ha perdido durante la elaboración, puede suplementarse con un potenciador de frambuesa que contiene esencia de jazmín (el aceite de jazmín natural tiene un 3% de jasmona) para reforzar la fragancia a frambuesa.

Otro ejemplo es el uso de ácidos, como el cítrico, para aumentar las “notas cítricas” o la vainilla (la vanillina es uno de los componentes principales de la vainilla) para “redondear” la dulzura de una crema.

CHO, OCH_3, OH
Vanillina

$CH_2-CH=CH-CH_2CH_3$, H_3C, O
Jasmona

“otros”, es una práctica normal. Entre los “otros” se cuenta con colorantes, estabilizantes, espesantes, emulsionantes, preservantes y demás aditivos que tienen que ver con la presentación, textura y estabilidad del producto.

Analíticamente, un aditivo de sabor contiene la *parte saborizante*, cuya función es la de imprimir un sabor particular, y la *parte de diluyente*, cuyo papel primordial es asegurar la incorporación adecuada y la estabilización del sabor en el producto elaborado. En otras palabras, el uso de aditivos de sabor tiene como finalidad aumentar la aceptabilidad del producto, simulando, manteniendo o fijando su sabor. Se estima que un sabor añadido puede estar constituido por una selección, más o menos complicada, de unos dos mil ítems, siendo enorme el número de permutaciones y combinaciones.

Los técnicos del sabor (*saboristas*) identifican tres factores que debe presentar un aditivo de sabor: 1) El *factor de carácter*, cuando el sabor identifica un producto dado, por ejemplo el 3-metil-3-fenilglicidato de etilo identifica las fresas. 2) El *factor de contribución,* que ayuda a crear un sabor, pero no necesariamente recuerda el sabor que se crea, por ejemplo el butirato de etilo transmite “naturalidad” al sabor artificial de fresa, y 3) El *factor diferenciante*, que imparte individualidad al sabor creado; por ejemplo, el sabor de un relleno de fresa para galletas depende de la marca de la galleta: cada empresa manufacturera tiene su propio sabor a fresa, diseñado de acuerdo a sus especificaciones y que le sirven para diferenciar

sus productos. El aceite de jazmín es un factor diferenciante en el sabor a fresa.

En este punto, vale la pena indicar que un determinado compuesto químico puede actuar como cualquiera de los tres factores dependiendo del material al cual se incorpora. Por ejemplo, el cinamaldehído es un factor de carácter en la canela, pero es diferenciante en el sabor de la uva y sus jugos. La γ-hexalactona es un sabor de carácter en el coco, pero es un factor de contribución en jugos y productos de durazno.

$C_3H_7CO_2C_2H_5$

Butirato de etilo

γ-Hexalactona Cinamaldehído 3-Fenil-3-metilglicidato de etilo

4. Acidulantes

Los ácidos orgánicos influyen en el sistema sensorial, y se consideran principalmente aditivos de sabor. Los más frecuentes son los ácidos láctico, acético, málico, fumárico, tartárico, cítrico y fosfórico. El fosfórico y el acético son líquidos corrosivos y requieren, para su empleo, procedimientos de seguridad adicionales.

A excepción del fosfórico, todos están presentes en las frutas, pero los añadidos como aditivos son productos de síntesis químicas o procesos fermentativos. Sus efectos sobre el sabor-aroma dependen no sólo de la acidez que imprimen, sino de la percepción propia: no hay dos acidulantes que tengan los mismos efectos. Las características organolépticas de los ácidos se indican en la figura que está a continuación. A las mismas concentraciones molares, el ácido fosfórico provee la menor acidez del resto y se destina a proporcionar una sensación de acidez mínima en alimentos y bebidas, y para mejorar la estabilidad microbiológica. Los acidulantes también cumplen funciones preservantes (ver capítulo IX) al impedir la reproducción de microorganismos.

Los ácidos acético y láctico son suficientemente volátiles, y proporcionan toques aromáticos al olor. El ácido acético aporta la mayor acidez y aroma a vinagre, lo que limita su aplicación a salsas, de las cuales se espera este sabor, o en aplicaciones subliminales, donde su volatilidad

Ácidos alimentarios

CH_3COOH

Acético
(*pungente, vinagre*)

$$\begin{array}{c} CH_2CO_2H \\ | \\ HO-C-CO_2H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

Cítrico
(*refrescante*)

$$\begin{array}{c} CH_2CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

Málico
(*maduro, suave*)

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CO_2H \\ \quad\;\; | \\ HO-CH \\ \quad\;\; | \\ HO-CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO_2H \end{array}$$

Tartárico
(*brusco, seco*)

$$\begin{array}{c} HO_2C-C-H \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{array}$$

Fumárico
(*limpio, seco*)

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CO_2H \\ \quad\;\; | \\ HO-CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO_3H \end{array}$$

Láctico
(*lácteo, suave*)

ayuda a intensificar el impacto de otros aromas, por ejemplo, los sabores de queso. El ácido láctico contribuye con un aroma a crema, apropiado en bebidas y dulces lácteos.

El ácido láctico, a pesar de ser un representante de los ácidos de origen animal (se produce en la fermentación de la lactosa), está también en las frutas, gracias a la *fermentación maloláctica* (o *fermentación ML*), en la cual el ácido málico se transforma a láctico, por acción de bacterias lácticas existentes en el interior de la fruta o en el entorno.

La fermentación maloláctica es importante en el proceso de vinificación, especialmente para la producción de la champaña, porque reduce la acidez en los vinos, la cual es consecuencia del tipo de uva y del clima frío del cultivo, aumentando su calidad y proporcionando un sabor característico de “plenitud” en la boca.

La acidez del ácido málico es más persistente que la del ácido cítrico, y por eso complementa los edulcorantes, cuya dulzura se mantiene por cierto tiempo como el aspartame y la sucralosa. Intensifica los aromas frutales y funciona como modificador de sabor, aun a concentraciones del orden de partes por millón. El ácido málico “redondea” el sabor, por ejemplo en bebidas energizantes para deportistas. Éstas contienen extractos botánicos, vitamina B y aminoácidos, cuya sola mezcla causaría sabores aislados y discordantes.

Los ácidos cítrico, málico y tartárico son de alta solubilidad en agua y se emplean en bebidas. El ácido cítrico produce una sensación de acidez refrescante temporal, que se desvanece rápidamente, y su perfil es apropiado para bebidas refrescantes y confitería. La astringencia de los ácidos tartárico y fumárico es mayor que en el resto de los acidulantes, y por eso se usan en bebidas de uva y tamarindo, donde se espera esa característica sensorial.

En la selección del acidulante, se comienza con los efectos de sabor-aroma; luego se consideran sus propiedades físicas y químicas, como volatilidad, solubilidad, higroscopicidad y fuerza del ácido. Por ejemplo, el ácido fumárico es poco soluble y su lenta disolución es aprovechada en ciertas aplicaciones, como ácido leudante, activado por calor, en tortas de harina de trigo, que permite demorar la acción leudante hasta el horneado. Otros ácidos, que por ser más solubles activan la producción instantánea de CO_2, no son apropiados para este fin, por cuanto, una vez generado el gas, se levanta la masa en frío, y por ser en estas condiciones más porosa que la masa no levantada, se pierde el CO_2 y se baja antes de poder cocinarse. Durante la cocción, la esponja que se forma con el levantamiento de la masa se solidifica y forma una red estable.

Hoy día, se prefiere usar combinaciones de acidulantes en bebidas y confitería, ya que la adición de una pequeña cantidad de un acidulante secundario aumenta la sensación de acidez. Eso significa que es posible reducir la cantidad de ácidos totales y lograr el mismo nivel de sensación de acidez. Generalmente, el ácido cítrico es un acidulante primario, y el ácido málico es un acidulante secundario.

5. Las especias

No hay dudas de que los primeros materiales saborizantes utilizados por el hombre son las especias, que además de aportar su sabor tienen efectos preservantes, especialmente en productos cárnicos. Las especias ayudaron (y ayudan) a cubrir o enmascarar sabores objetables que pudieran estar asociados a la descomposición parcial de las carnes debido a la falta de refrigeración. Las especias son productos vegetales provenientes de varias partes de la planta, por ejemplo, la nuez moscada, el comino y el anís son semillas; la pimienta es un fruto; el jengibre y la cúrcuma son raíces; la canela es el interior de la corteza de troncos; el clavo es una flor; el perejil, el cilantro, la albahaca, la menta, la mejorana y la salvia son

hojas, aunque por ser hierbas toda la planta es a veces usada tanto fresca como seca.

Los responsables del sabor-aroma de las especias se denominan genéricamente *aceites esenciales*; son moléculas pequeñas, y su característica física común es la de ser volátiles. La volatilidad es condición indispensable para que las moléculas tengan olor. Pero los vegetales almacenados cambian sus características odoríferas, tienden a perder sus aceites volátiles originales por simple evaporación, o a través de polimerizaciones, oxidaciones y otras reacciones producidas por el sistema enzimático del vegetal, aunado al ataque de insectos y de microorganismos al vegetal mismo, y la utilización de insecticidas, entre otros.

Aunque las especias secas, sin duda, son de gran utilidad, y comercialmente apropiadas, por su volumen reducido y su estabilidad, porque al tener muy baja humedad permanecen aceptables por tiempos largos, debe considerarse que la composición química de las moléculas sápidas en ellos ha variado con respecto al producto fresco.



No es lo mismo aromatizar con un perejil recién cortado, que con uno que ha permanecido en la nevera por una semana, o más aún, con perejil deshidratado.

Es natural asociar un sabor particular a una especia, en la cual la(s) molécula(s) odorífera(s) se encuentra(n) en mayor proporción. La identificación y cuantificación de estas moléculas se hace por cromatografía de gas (CG), o líquida de alta resolución (HPLC) acoplada a espectrometría de masas (EM). Con estas técnicas, se dispone de bases de datos que permiten reconocerlas rápidamente. Así, por ejemplo, el olor y sabor característicos de la cúrcuma se deben a α-turmerona, β-turmerona y *ar*-turmerona, que representan el 70-80% del aroma. El carvacrol es el responsable del 50% del aroma el orégano (*Origanum vulgare*), el cuminaldehído es 30-50% responsable del olor del comino, la vanillina lo es de la vainilla, la combinación de alcoholes y aldehídos saturados de cadena recta de diez y once átomos de carbono son causantes del aroma del cilantro, etc.

α-Turmerona — ar-Turmerona

< *Cúrcuma* >

Cuminaldehído

< *Comino* >

$C_9H_{19}CH_2OH$ Decanol — $C_9H_{19}CHO$ Decanal — $C_9H_{17}CHO$ Decenal — $C_{10}H_{21}CH_2OH$ Undecanol

< *Cilantro* >

La composición química de los aceites esenciales depende del cultivar, así como de los métodos de extracción y análisis. Por ejemplo, se cita que el sabineno y el α-pineno representan el 80% de los principios odoríferos de la pimienta negra (*Piper nigrum*) pero, en una muestra proveniente de Guatemala, se indica como mayoritarios al canfeno y mirceno, cuyos aportes al total de los aceites esenciales es del 30%.

La edad y fisiología de la planta son también factores decisivos en la composición del aceite esencial, y un caso particularmente interesante es el del cilantro (*Coriandrum sativum*). Se cita que el componente principal es el linalool y está presente en un 60-70% en el aceite de cilantro, pero en otros trabajos asignan como componentes principales decanol, decanal, decenal y undecanol, y se sugiere que estas diferencias se deben a la edad y a la fisiología de la planta, las cuales influyen sobre la cantidad y la ubicación de los compuestos en los diferentes tejidos.

Aunque se relacione la expresión "aceite esencial" con *monoterpenos* y *sesquiterpenos,* que son compuestos alifáticos, hay fenoles, compuestos aromáticos*, que formalmente no pertenecen a la familia de los terpenos, como por ejemplo el eugenol y sus análogos, que son los principios aromatizantes del clavo de olor.

En la tabla 1 se indican los aceites esenciales volátiles principales tanto de naturaleza fenólica como terpénica y a continuación, las fórmulas de los constituyentes.

* Químicamente, el término *aromático* define moléculas cuyas estructuras son derivadas del benceno, como los fenoles, y no necesariamente tienen olor, mientras que compuestos *alifáticos* no son derivados del benceno y, como los aromáticos, pueden o no presentar olor.

Tabla 1. Aceites esenciales utilizados en alimentos

Aceite	Planta	Parte usada	Contenido de aceite (%)	Constituyentes mayoritarios (% en el aceite)
Anís	*Pimpinella anisum*	fruto maduro	2-3	anetol (80-90) estragol (1-6)
Canela	*Cinnamomum zeylanicus*	corteza / hojas	1-2	cinamaldehído (70-89) eugenol (1-13)
Clavo	*Eugenia caryophyllata*	flores secas y botones	15-20	eugenol (70-90) eugenilacetato (10-15) cariofileno (3)
Nuez moscada	*Myristica fragans*	semilla	5-16	sabineno (17-289 α-pineno (14-22) β-pineno (9-15) miristicina (4-8) terpinen-4-ol (6-9)
Bergamota	*Citrus aurantium*	corteza del fruto (exprimida)	0,5	limoneno (42) acetato de linalilo (27) γ-terpineno (8) linalool (7)
Jengibre	*Zingiber officinale*	rizoma seco	1,5-3	zingibereno (34) sesquifelandreno (12) β-felandreno (8) β-bisaboleno (6)
Limón	*Citrus limonum*	corteza del fruto (exprimida)	0,1-3	limoneno (60-80) β-pineno (8-12) γ-terpineno (8-10) citral (2-3)
Menta	*Mentha piperita*	hojas frescas	1-3	mentol (30-50) mentona (15-32) acetato de mentilo (2-10)
Romero	*Rosmarinus officinalis*	hojas frescas	1-2	cineol (15-45) α-pineno (10-25) alcanfor (10-25) β-pineno (8)
Salvia	*Salvia officinalis*	hojas frescas	0,7-2,5	thujona (40-60) alcanfor (5-22) cineol (5-14) β-cariofileno (10) limoneno(6)
Tomillo	*Thymus vulgaris*	hojas frescas	0,5-2,5	timol (40) p-cimeno (30) linalool (7) carvacrol (1)

p-Cimeno — Timol — Carvacrol — Anetol — Estragol — Miristicina — R= H Eugenol; R= $COCH_3$ Acetato de eugenilo

Limoneno — R= H Mentol; R= $COCH_3$ Acetato de mentilo — Mentona — Cinmaldehído — Citral

Cineol — Terpen-4-ol — α-Terpineno — γ-Terpineno — β-Felandreno

Alcanfor — Thujona — Sabineno — R= H Linalool; R= $COCH_3$ Acetato de linalilo — α-Pineno — β-Pineno

β-Bisaboleno — Zingibereno — Sesquifelandreno — Cariofileno

Los aceites esenciales son, por lo común, sensibles a la oxidación. Los fenólicos se oscurecen formando quinonas, los aldehídos, por ejemplo, los del aceite de almendras amargas producen ácidos por oxidación, es el caso del benzaldehído que se transforma en ácido benzoico. En general,

los ácidos, por ser sólidos, cristalizan y se pueden separar, pero la calidad saborizante disminuye, porque tienen menor volatilidad.

O H
C
Oxidación
O OH
C

Benzaldehído Ácido benzoico

La fuente original de las especias, cosecha, manipuleo, traslado y almacenaje, implican variaciones en las características saborizantes, pero la industria requiere de productos estandarizados. Por ello, es frecuente el uso de *oleorresinas,* que son preparadas por extracción con un solvente orgánico (a veces un aceite vegetal) de los principios volátiles de las especias crudas, cuyo contenido en los diferentes componentes puede ser controlado, y en ocasiones suplementado con análogos sintéticos, y el producto final estabilizado. En las oleorresinas, también están presentes otros componentes del vegetal como colorantes, ceras, grasas, almidones, proteínas y otros. La ventaja que ofrecen las oleorresinas es su uniformidad y estabilidad de sabor, la facilidad de transporte y almacenamiento, ya que por tratarse de "concentrados" el volumen es menor.

Otra manera de suministrar a la industria especias diferentes a las oleorresinas es la de los *aceites aislados* de las fuentes vegetales, que contienen aproximadamente la mezcla de los compuestos aromatizantes que se encuentran en la planta. Esto se hace mediante varios procesos: por exprimido, por destilación (directa o por arrastre con vapor, bajo presión normal o reducida), por extracción con solventes fríos o calientes, que incluye el empleo líquidos en estado supercrítico (CO_2), como disolventes, con lo cual, al operar a baja temperatura, hay menos probabilidad de descomposición de los aceites originales, todos seguidos de evaporación del disolvente. En estos casos, se trata de concentrados que contienen sólo los aromatizantes. Hay varias presentaciones de estos extractos tanto en forma líquida (en agua, en aceite o emulsificados), como polvos (desecados o adsorbidos sobre una base neutra, por ejemplo almidón) y en forma de pasta (sobre una base de grasa, de almidón o de proteínas). Hay que tener en cuenta que en estos aceites aislados no todos los componentes responsables del aroma-sabor de una determinada especia están presentes.

La industria química ha desarrollado, además, un sinnúmero de compuestos sintéticos, idénticos a los naturales o análogos que los imitan. Los saborizantes destinados a la elaboración de los productos que llegan al público contienen tanto los naturales bajo la forma de oleorresina, o de concentrados de aceites aislados, así como los suplementos sintéticos.

6. Los sabores de acuerdo con los saboristas

Teniendo en cuenta que los compuestos con aroma son utilizados en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética, perfumería y limpieza, para facilitar la selección, los saboristas han agrupado las moléculas sápidas de acuerdo con sus propiedades organolépticas. Entre los destinados para alimentos hay los siguientes sabores:

1. *Aliáceos,* que recuerdan ajo y cebolla, son: sulfuros, disulfuros y mercaptanos en moléculas de cadena abierta (lineales).
2. *Caramelo,* compuestos generalmente alifáticos que evocan el azúcar quemado, por ejemplo, derivados del ácido y del aldehído pirúvico.
3. *Chocolate,* derivados de pirazinas y tiazoles.
4. *Dulces (no carbohidratos*), con una gran variedad de ésteres y aldehídos.
5. *Café,* cetonas, derivados de furano y pirazina.
6. *Grasos,* que recuerdan a la mantequilla y el queso, ésteres y cetonas alifáticas de bajo peso molecular.
7. *Frutales,* ésteres, aldehídos y cetonas de bajo peso molecular.
8. *Nueces y almendras,* cetonas, aldehídos, pirazinas,
9. *Especias,* monoterpenos y sesquiterpenos como los indicados en la tabla 1.
10. *Cárnicos,* compuestos heterocíclicos de azufre y nitrógeno: pirazina, tiaminas.

Para alcanzar un sabor deseado, se emplean mezclas de saborizantes, y no solamente aquellos incluidos dentro de un grupo particular. Como se observa, hay ciertos tipos químicos que se repiten en los diferentes sabores,

por ejemplo, las pirazinas. Éstos son compuestos presentes en productos rostizados; de hecho, son ingredientes utilizados para alcanzar los sabores de café, chocolate, carne y nueces que son tostados para ser consumidos. Ellos se acompañan con tiaminas, furanos y pirroles.

2-Isobutil-3-metoxipirazina 3,5-Dimetil-2-etilpirazina

Tiazol 4-Hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)furanona 1-Metilpirrol

7. El aroma del café

El aroma del café es responsable de los atributos de sabor que se aprecian en la boca. El número de compuestos aromáticos encontrados en el café aumenta a diario, se calcula que hay más de ochocientas diferentes moléculas. Si bien hay componentes mayoritarios que se repiten, el total de la percepción incluye aquellos que están en trazas. Los procesos químicos relacionados con el desarrollo del aroma abarcan reacciones de degradación de azúcares, de aminoácidos individuales, particularmente aquellos sulfurados, de compuestos fenólicos (ácidos quínico, cafeico, entre otros), de lípidos, de trigonelina (un aminoácido no esencial), productos de la reacción de Maillard, además de las interacciones entre los productos de descomposición. Los furanos, que se encuentran predominantemente en el aroma con su típico sabor a caramelo, provienen de la pirólisis de los azúcares, le siguen las pirazinas que aportan el gusto tostado.

Después de la torrefacción del café no quedan aminoácidos libres; sin embargo, éstos, al intervenir en la reacción de Maillard durante el proceso, originan parte de los productos responsables del aroma. Los aminoácidos con nitrógeno cuaternario no intervienen en la reacción de

Maillard pero se alteran por el calor. Es el caso de la descomposición de la trigonelina que produce ácido nicotínico o vitamina B3.

Calor

Trigonelina Ácido nicotínico

El sabor amargo y la astringencia del café son características propias y ambas en parte, son causadas por la cafeína, el ácido clorogénico y sus análogos que, siendo solubles en agua, se extraen durante la preparación de la bebida. El ácido clorogénico y sus análogos provocan una combinación de sabor dulce-amargo, pero el dulzor es opacado por la cafeína y otros componentes, como la trigonelina que también contribuye al sabor amargo. La bebida de café es ácida, los ácidos responsables se agrupan en: a) alifáticos de hasta diez átomos de carbono, que incluyen cítrico, málico, láctico, etc., y b) derivados del benceno, como son los ácidos clorogénicos: 3-cafeoilquínico, 4-cafeoilquínico, 3-(4-cumaroil)quínico, entre otros. Los ácidos clorogénicos se degradan durante el tostado y producen principalmente ácido quínico, al cual se asocia la excesiva acidez, también el ácido quínico es el responsable principal de la acidez del café recalentado.

Calor

Ácido 3-cafeoilquínico Ácido cafeico Ácido quínico

Ácido 3-(4-cumaroil)quínico Ácido 4-cafeoilquínico

El aroma, el amargo y el ácido del café dependen, además del cultivar y el procesamiento del fruto fresco, del procedimiento de torrefacción, molienda y manera de preparar la bebida.

Al café se le ha asignado el papel de malo para la salud, debido a su contenido de cafeína, una *xantina*. Al mismo grupo de moléculas pertenecen la teofilina del té, la teobromina del cacao, entre otras, que también están presentes en el café en pequeñas proporciones.

Las xantinas son productos estimulantes del sistema nervioso y representan las sustancias psicoactivas de mayor consumo; inducen resistencia al cansancio y al sueño y, por ello, son empleadas en bebidas energizantes. Por ser vasodilatadoras, se usan en el tratamiento de cefaleas (recordar el viejo Cafenol®), relajantes de los músculos bronquiales y estimulantes de la diuresis. El consumo en exceso produce arritmia cardiaca, por ello la recomendación de preferir el café descafeinado.



Durante la quema, parte de la cafeína sublima y ello se aprovecha en la obtención industrial de la cafeína, en un proceso conjunto a la descafeinización.

Xantinas

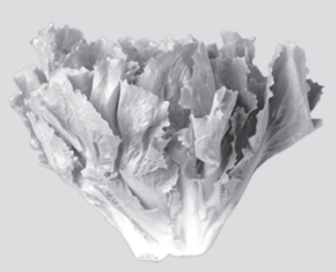
R_1	R_2	*Nombre*
CH_3	CH_3	Cafeína
CH_3	H	Teobromina
H	CH_3	Teofilina

El proceso de *descafeinización* altera considerablemente la calidad del café. Existen varios procesos, pero casi todos se basan en el remojo en agua de la semilla, ya que las xantinas son solubles en agua (el dióxido de carbono en condiciones supercríticas también se emplea como solvente de extracción). El agua del remojo es tratada con carbón activado que absorbe la cafeína y es reutilizada para una nueva extracción, así las bayas de café reabsorben los compuestos responsables del sabor-aroma que pasaron al agua durante la primera extracción de la cafeína. Otra manera de recuperar los compuestos sápidos, es extraerlos del agua con un solvente orgánico de bajo punto de ebullición: cloruro de metileno o acetato de etilo. Como el acetato de etilo es una sustancia que ocurre en la fruta, se dice que este

proceso es natural; sin embargo, el acetato de etilo o el cloruro de metileno utilizados son productos derivados del petróleo. Hay que considerar que el proceso de descafeinado no elimina completamente la cafeína, así como tampoco los compuestos de sabor son devueltos completamente al café. Por ello, hay alteraciones en el sabor-aroma.

Un sucedáneo del café muy utilizado en los países no productores de café es la raíz secada, tostada y molida de la chicoria, que si bien tiene aroma similar cuando se prepara la bebida, el gusto es bastante diferente, pero es aceptado por los consumidores que desean mantener baja la ingesta de cafeína. La chicoria no tiene cafeína; posee un contenido alto en fibras alimentarias, pero éstas se descomponen durante el tostado de la raíz.

Las bebidas de cereal tostado son sucedáneos habituales del café y se destinan a niños o adultos que por razones de salud, de cultura o a veces religiosas desean evitar la cafeína. Hay una gran variedad que incluyen almendras, cebada, caraotas, bellotas, centeno, maíz, semillas de algodón, etc. Los cereales y granos (arvejas, caraotas) tostados son, en ocasiones, añadidos como aditivos al café tostado para abaratar su costo, que además se expende como producto bajo en cafeína.



La chicoria tiene larga historia de uso. Su cultivo se remonta al 300 a. C. y varios autores de la Antigüedad (Plinio *el Viejo*, Discórides, Theophrasus) y de la Edad Media describen sus propiedades alimenticias y medicinales. En 1761, el sueco Sparchuch propone a la chicoria como sustituto del café y, a finales del mismo siglo, se establecieron grandes cultivos en Francia y Prusia, así como varias plantas pequeñas de torrefacción.
A inicios de 1800, las raíces tostadas producían la única bebida sustitutiva del café en toda Europa, ya que éste no llegaba al continente. Como bebida es más amarga y de color más intenso que el café y se usa sola o en combinación con café.

8. Los sabores y olores desagradables

En general, un sabor desagradable es indicio de la descomposición del alimento o la inclusión involuntaria de sustancias extrañas, por ejemplo, residuos de pesticidas, o el exceso de algún constituyente, que puede resultar desagradable para algunos catadores.

Tal como ocurre con el sabor, son muchos los factores que determinan si un olor es agradable o no; incluso, ante un mismo olor, la percepción humana puede variar y debe concebirse como un cóctel de muchas moléculas orgánicas diferentes, siendo las más frecuentes para olores desagradables las que contienen azufre: el sulfuro de hidrógeno, en el olor a huevo podrido; nitrógeno, como el amoníaco, y las aminas de las carnes podridas, además de cetonas y aldehídos típicos de los olores acres de productos lácteos y vegetales en descomposición.

Las moléculas responsables de los olores desagradables más frecuentes y el olor asociado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Moléculas responsables de olores desagradables

Clase de moléculas	Olor típico
Sulfuro de hidrógeno	Huevo podrido
Sulfuro de dimetilo	Verduras en descomposición
Tiocianatos e isotiocianatos	Repollos, brócoli
Mercaptanos	Ajos, cebollas
Metilamina y amoníaco	Pescado en descomposición, quesos
Indol, escatol	Excrementos
Cadaverina, putrescina	Carne y pescado en descomposición
Ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas de bajo peso molecular, ácido valérico	Mantequilla y grasas rancias, verduras en descomposición

Un isotiocianato es el principal responsable del olor a repollo, y se produce por descomposición del *glucosinolato* correspondiente, cuando el repollo se cocina. El aliltiol (un mercaptano) es responsable el olor característico del ajo (ver página 208).

Sin embargo, como se indicó antes, la concentración es importante. Además, la percepción de los olores como agradables o desagradables tiene un componente subjetivo importante: hay a quienes agrada el olor a ajo

y otros no lo soportan. Por ejemplo, los ácidos grasos de cuatro a ocho átomos de carbono dan olores y sabores característicos a los quesos grasos madurados, como Parmesano, Cheddar, Brie, Camembert y Roquefort, pero al mismo tiempo, son responsables de sabores y olores rancios. Así también, indol, escatol y amoníaco son componentes del aroma de quesos fermentados: Roquefort, Queso azul, Gorgonzola, etc.

CH_3NH_2 Metilamina

R = H Indol
$R = CH_3$ Escatol

$H_2N(CH_2)_4NH_2$ Putrescina — $CH_3(CH_2)_2CO_2H$ Ácido butírico

$H_2N(CH_2)_5NH_2$ Cadaverina — $CH_3(CH_2)_3CO_2H$ Ácido valérico

S Glucosa, OH, N, OSO_3K → OH, N=C=S

Progoitrina (*Un glucosinolato*) — *Un isotiocinato*

Los hidroxi y cetoácidos ramificados (por ejemplo el 2-ceto-3-hidroxibutírico) tienen olores igualmente desagradables pero, cuando están presentes en trazas, son responsables de los sabores de los quesos madurados. Su origen se atribuye a transformaciones (un aminoácido se transforma en un cetoácido, según el ejemplo indicado en la figura de la siguiente página para la treonina) que sufren los aminoácidos liberados a partir de las proteínas del queso. Otra descomposición de los aminoácidos produce las aminas como putrescina y cadaverina, pero en este caso se trata de una simple descarboxilación. El escatol y el indol se forman por el rompimiento de la cadena del triptófano.

Como se indicó antes, la causa frecuente de la aparición de moléculas volátiles responsables de olores es la descomposición de moléculas, en general, no volátiles. Tal descomposición puede ser de origen enzimático o producto del calor o del medio ácido. Por ejemplo, las grasas, no volátiles, por enranciamiento, liberan ácidos grasos, y a esto le sigue el rompimiento de la cadena de los ácidos que produce moléculas pequeñas: aldehídos, cetona y ácidos de cadena corta (volátiles). En las proteínas, ocurre la separación de los aminoácidos que las conforman, los cuales, a

Triptofano → Indol

Lisina → Cadaverina

Treonina → Ácido 2-ceto-3-hidroxibutírico

su vez, sufren varias transformaciones, algunas indicadas en las figuras de las páginas 197 y 198, y que pueden ser inducidas por microorganismos o por enzimas endógenas que metabolizan los componentes naturales de los alimentos. Un ejemplo clásico son los olores provenientes de la descomposición del pescado.

Al morir el pez, la regeneración de adenosina trifosfato (ATP) se detiene y comienza el proceso de rígor mortis. Hay varios mecanismos intrínsecos del deterioro del pescado que se pueden resumir como:

a) *Alteración de los carbohidratos:* las reacciones aeróbicas van decreciendo paulatinamente hasta que se agotan las reservas de oxígeno, y la glucólisis en el tejido muscular post mórtem tiene lugar en condiciones anaeróbicas. El glucógeno da lugar a la formación y acumulación de ácido láctico, que actúa como protector frente a la actividad microbiana. La formación de ácido láctico es más abundante en especies terrestres, por lo que el pescado es más susceptible al ataque de bacterias que las carnes rojas.

b) *Degradación de los nucleótidos:* la secuencia de las reacciones de degradación que sufre la carne son las siguientes:

ATP → ADP → AMP → IMP → Inosina → Hipoxantina → Xantina → Urea → Amoníaco

La hipoxantina es un productor de sabores y olores desagradables, especialmente el amargo. La actividad bacteriana propicia la acumulación de hipoxantina.

c) *Degradación de los compuestos nitrogenados*: aquí debemos considerar el nitrógeno proteico (que forma parte de las proteínas) y el no proteico. Tanto las enzimas bacterianas, como las tisulares, hidrolizan las proteínas hasta aminoácidos, los cuales son posteriormente degradados a través de dos mecanismos principales: la desaminación, que da lugar a la formación de amoníaco y la descarboxilación, que produce aminas biógenas (ver capítulo X).

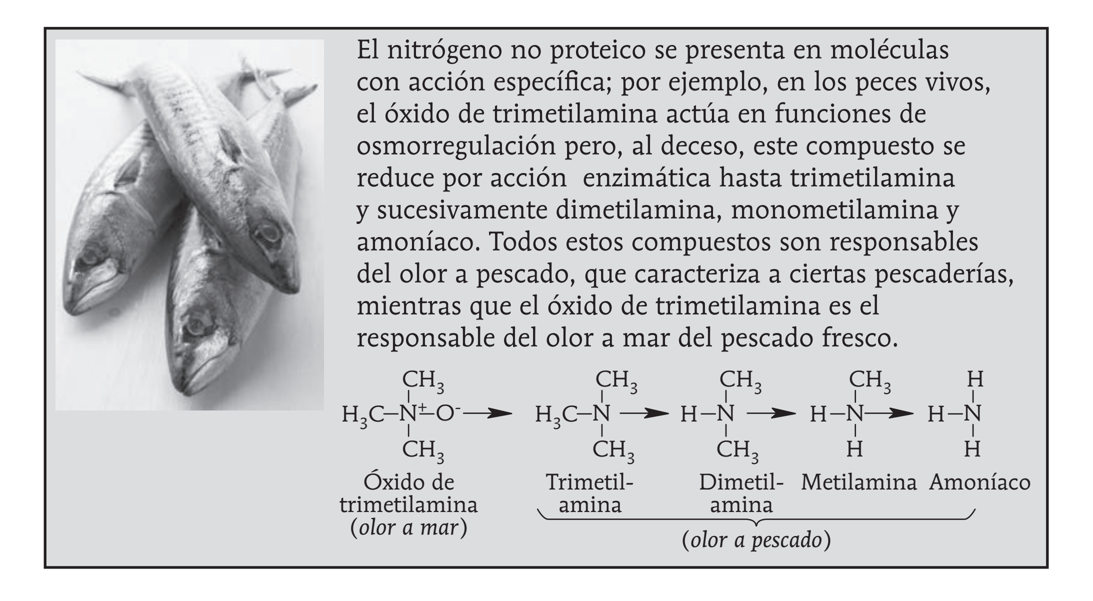
Arginina → Amoníaco (NH_3) *Desaminación*

Ornitina → Putrescina

Glutamina → Putrescina

Histidina → Histamina

Descarboxilación



El nitrógeno no proteico se presenta en moléculas con acción específica; por ejemplo, en los peces vivos, el óxido de trimetilamina actúa en funciones de osmorregulación pero, al deceso, este compuesto se reduce por acción enzimática hasta trimetilamina y sucesivamente dimetilamina, monometilamina y amoníaco. Todos estos compuestos son responsables del olor a pescado, que caracteriza a ciertas pescaderías, mientras que el óxido de trimetilamina es el responsable del olor a mar del pescado fresco.

Los microorganismos también producen compuestos odoríferos a través de su propio metabolismo, y esto se aprovecha cuando son añadidos voluntariamente para lograr sabores particulares; es el caso del desarrollo de los olores y sabores del queso, inducidos por las bacterias lácticas.

El sulfuro de hidrógeno es producto de descomposición de aminoácidos azufrados, como la metionina y cisteína. El sulfuro de hidrógeno se presenta, a veces, en el vino, donde se produce durante la fermentación alcohólica del mosto y se relaciona con la disponibilidad insuficiente de nitrógeno asimilable por la levadura en el mosto. Este problema se solventa, en parte, con el añadido de fosfato de amonio, que suministra el nitrógeno faltante durante la fermentación.

Otros olores y sabores desagradables pueden ser producto de la fase intermedia de la degradación de Maillard, donde se producen ácidos hidroxicarboxílicos, acetoína, furfural y otros compuestos de bajo peso molecular, pero junto con otras moléculas, y en la proporción justa, desarrollan los aromas típicos del pan recién horneado. Como corolario, puede indicarse que la característica agradable o desagradable de cualquier alimento depende tanto de la proporción de cada constituyente del sabor-aroma como del catador.

9. Potenciadores del sabor

Es frecuente, inclusive en la cocina doméstica, el empleo de cubitos en la preparación de sopas y salsas. Estos añadidos contienen extracto de carne, almidones, grasas, azúcares y especias, estabilizantes, preservantes y aditivos *potenciadores del sabor* que, a las concentraciones utilizadas normalmente en los alimentos, no aportan sabor propio, sino que potencian el de los otros componentes presentes. En otras palabras, son usados para incrementar o resaltar los sabores básicos: dulce, salado, ácido y amargo.

El *glutamato,* nombre genérico de las sales (de calcio, amonio, sodio y potasio) del ácido L-glutámico, pertenece a este tipo de compuestos y se usa para acentuar sabores cárnicos. El ácido glutámico es un componente estructural de las proteínas naturales, aunque sólo tiene efecto sobre el sabor cuando está libre. En forma libre, también se encuentra naturalmente en varios vegetales, especialmente en tomates y champiñones.



El ácido glutámico fue aislado, en 1866, de un alga, *Laminaria japónica*, la cual era y todavía es usada en la cocina oriental. Desde inicios del siglo XX, se produce comercialmente por fermentación de las melazas de remolacha. Al ácido glutámico y sus sales, principalmente glutamato monosódico (GMS), se debe el "síndrome del restaurante chino", que afecta al 1% de adultos consumidores asiduos de la cocina oriental. Fue detectado a finales de los años sesenta, y se manifiesta con hormigueo y opresión de la cara.

La estructura química que incluye la disposición espacial de los átomos que conforman una molécula es responsable de sus propiedades; es así como las sales del ácido L-glutámico son potenciadoras del sabor, mientras que las sales del ácido D-glutámico (su enantiómero) no lo son.

H_2N / CH_2CH_2COOH / C / H / COOH

Ácido L-glutámico

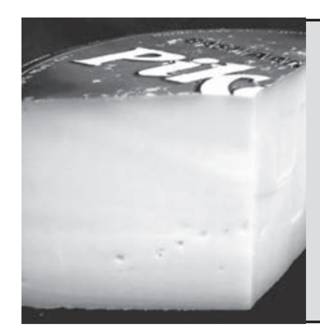
H / CH_2CH_2COOH / C / H_2N / COOH

Ácido D-glutámico

$$HO_2C-\underset{}{\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}}-CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH-\underset{\underset{CH_3}{\underset{|}{CH-CH_3}}}{\underset{|}{CH}}-CO_2H$$

γ-L-Glutamil-L-valina

(*componente del kokumi*)



El *sabor kokumi* del queso Gouda, caracterizado por la sensación de plenitud que deja en la boca un trozo de ese queso, es debido a la combinación de varios dipéptidos que tienen como aminoácido común el L-glutámico. La respuesta fisiológica al ácido L-glutámico no es nueva, de hecho, el término *umami* identifica el sabor de L-glutamato, descubierto en 1908 por Ikeda. Los sabores umami son característicos de la cocina oriental.

Hay potenciadores mucho más intensos que los anteriores: el ácido guanílico y sus sales (GMP), y el ácido inosínico y sus sales (IMP) son los más conocidos, aunque poco utilizados como tales. Se encuentran

naturalmente formando parte de sustancias como ATP, transportador de energía y de los ácidos nucleicos, portadores de la información genética. Se obtienen por hidrólisis de extractos de carne y pescado, o a partir de levaduras. Generalmente, se usan mezclados con glutamato, y son destinados también a derivados cárnicos: fiambres, patés, sopas y caldos deshidratados.

GMP

IMP

Unos compuestos con estructura química bastante más sencilla son el maltol y el etilmaltol. Son empleados principalmente como potenciadores del sabor en productos de dulcería, en el tostado del café y del cacao, y para endulzar el tabaco. Se obtienen industrialmente a partir de azúcares y se utilizan en una proporción de 1 a 0,5 partes por millón.

Maltol

Etilmaltol

10. Los ahumados

El ahumado destinado a la conservación de las carnes y pescados es una práctica muy antigua. Además de su acción conservante, el humo añade sabor a los productos comestibles. El método tradicional consiste en secar la carne, el pescado, o los quesos en una cámara o ambiente donde se produce humo quemando ciertas maderas. No todas las maderas son apropiadas. Durante la combustión para producir el humo, aquellas maderas con alto contenido de resinas, como la del pino, desarrollan olores desagradables, debido a la volatilización de compuestos aromáticos,

como son ciertos aceites esenciales que son absorbidos por la pieza que se está ahumando y le confieren un sabor desagradable. Es de conocimiento popular que para asar carnes a la leña no se debe emplear madera de pino o de cedro.

El humo, además de deshidratar la carne y, por tanto, retardar el crecimiento de patógenos, arrastra junto con él partículas de carbón y compuestos fenólicos que actúan como preservantes del crecimiento de microorganismos y como antioxidantes; lo último es particularmente útil cuando el alimento es rico en grasas, especialmente si son insaturadas.



La industria de embutidos aprovecha el ahumado como método conservante y como saborizante. El ahumado es suministrado a la carne por el método convencional de quema controlada de ciertas maderas: el nogal es una de las preferidas, que al quemarla produce el *hickory flavor*, tan popular como saborizante de salsas, carnes asadas, papas fritas, aros de cebolla y otros pasapalos o *snacks*.

Pero el ahumado se suplementa, o a veces se sustituye, por el llamado *humo líquido*, que corresponde a un preparado industrial basado en la recolecta en agua del humo preparado a partir de maderas seleccionadas y generalmente suplementado con compuestos químicos que incrementan su sabor.

De lo anterior, se infiere que el "sabor" del humo depende de las maderas empleadas. Sin embargo, se puede generalizar que hay dos grupos de sustancias que dan sabor del humo. Las proporciones de los compuestos particulares de cada grupo, que a su vez dependen del método de combustión y de la madera empleada, son las responsables del sabor particular de un cierto humo. Estos dos grupos de sustancias son: 1) derivados de las ligninas, y 2) derivados de la celulosa y hemicelulosa. La lignina, la celulosa y hemicelulosa son los constituyentes de la madera.

La *lignina* es un polímero de unidades de diferentes fenoles; por tanto, los saborizantes que derivan de ella, como sus productos de descomposición, son fenoles: fenol, orto, meta y para cresol, derivados de guayacol, catecol, vanillina, isoeugenol, coniferol y, el más abundante: el etilsiringol. La lignina tiene un alto contenido de unidades sinríngicas, que dan lugar al etilsiringol y análogos.

Modelo de lignina

La celulosa y hemicelulosa son polímeros de hexosas y pentosas, respectivamente y por ello las moléculas responsables del sabor generadas a partir de estos polímeros son derivados de la descomposición de azúcares: maltol y etilmaltol, 3-metilciclopentenolona, dimetilciclopentenolona, furfural, hidroximetilfurfural, entre otras.

El siringol y sus derivados son el corazón del olor a humo, mientras que las ciclopentenolonas proporcionan el sabor a azúcar quemado.

3-Metilpentenolona Furfural 5-Hidroximetilfurfural

La industria química suministra los saborizantes de humo y estos incluyen algunos de los anteriores, además de compuestos azufrados (2-furfurilmercaptano, disulfuro de bencilo) y compuestos nitrogenados (3-etilpiridina, 2-metilpirrol). Tales saborizantes son empleados como potenciadores, o a veces sustitutos del ahumado tradicional.

2-Furfurilmercaptano Disulfuro de bencilo

3-Etilpiridina 2-Metilpirrol

11. El picante de los alimentos

El dolor agudo tiene por finalidad informar al organismo de un ataque. Los *nociceptores* (receptores del dolor) de las terminaciones nerviosas cumplen este papel preventivo. Es sabido desde hace tiempo que la activación de los nociceptores se traduce, cualquiera que sea el tipo de estímulo, en una sensación dolorosa y, por mucho tiempo, se ha tratado de comprender los mecanismos moleculares implicados en la actividad de los nociceptores. Después de varios estudios relacionados con el tipo de ataque (químico, térmico, de presión, etc.), se determinó que el receptor molecular asociado a la sensación picante de la capsaicina, la molécula principalmente responsable del picante del ají, a través de un estímulo químico, es igualmente activado por las altas temperaturas, es decir por un estímulo térmico. De ahí, la sensación de quemadura que se experimenta al degustar un plato picante.

A pesar del ardor en la boca que causan los picantes, éstos son apreciados con mucha frecuencia, y en algunas sociedades no se concibe ingerir un alimento si no es picante. Hay innumerables versiones de salsas picantes, tanto domésticas como comerciales; sin embargo, las sustancias químicas responsables del picor son relativamente pocas y en su estructura química presentan en común dobles enlaces.

Los quesos madurados, Parmesano, Pecorino, entre otros, se aprecian por sus tonos picantes, de los cuales son responsables los ácidos fórmico, acético, láctico, propiónico y sus ésteres de bajo peso molecular, formados durante la fermentación de la lactosa. Al ácido fórmico, se atribuye el ardor que produce la catara, una salsa picante que se elabora con las colas o las cabezas de los bachacos culones, y es típica del Amazonas venezolano.



Los productos comerciales y domésticos son elaborados casi en su totalidad a partir de vegetales, ya que los principios picantes más frecuentes utilizados en culinaria ocurren naturalmente en ciertas plantas. Hay tres tipos principales de estructuras químicas picantes: amidas, derivados de vanillina y compuestos azufrados (isotiocianatos, tioéteres, sulfóxidos).

11.1. Amidas

En este grupo, los átomos que forman la amida se unen de la misma manera como lo hacen los aminoácidos para formar las proteínas pero, a diferencia de éstas, no se trata de la unión de aminoácidos, sino de moléculas diferentes: una amina y un ácido, el cual generalmente posee una cadena larga asociada.

Están presentes en varios pimientos y ajíes. De ellos tenemos la piperina, de la pimienta negra (*Piper nigrum*) junto con otras moléculas análogas similares en menor proporción, los α y β-sanshool, presentes en la pimienta japonesa (*Zanthoxylum piperitum*), y la capsaicina de los ajíes y pimentones. La capsaicina está generalmente acompañada con análogos estructurales y el conjunto se conoce como *capsaicinoides*. La mayor concentración de estas moléculas picantes se encuentra en la placenta que soporta a las semillas en el fruto.

El isómero cis-cis de la piperina es más picante que el trans-trans pues, como ocurre en otras percepciones (dulzor, olor, etc.), la estructura molecular es determinante para la interacción con los receptores, de donde se desprende que el isómero trans-trans es el de interacción menos efectiva.

α-Sanshool β-Sanshool

<*Zanthoxylum piperitum*>

Piperina
Piper nigrum

Capsaicina
Capsicum annum

Es frecuente que los picantes comerciales o domésticos contengan mezclas de estas moléculas. Son apreciados no solamente por el sabor, sino también por el nivel de picante. Para ello, existe una escala: *el número SHU* (***S**coville **H**eat **U**nit*), que determina el nivel de picor de los diferentes picantes en soluciones azucaradas. Para dar un ejemplo, en la escala Scoville, la pimienta cayena tiene un valor entre treinta mil y cincuenta mil, que indica que el extracto de pimienta cayena se diluyó en una solución azucarada de treinta mil a cincuenta mil hasta no percibir el picante. La capsaicina pura tiene un valor Scoville de quince a dieciséis millones. Ya que se basa en una evaluación sensorial por parte de un panel de expertos, la evaluación está atada a la subjetividad humana. A la imprecisión de la escala Scoville, también contribuyen factores no humanos, debidos a los varietales de los cultivos, clima, terreno, etc., aun para la misma especie de ají. Actualmente, se adoptan métodos analíticos instrumentales como la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), que elimina el factor humano, y son indicativos de la proporción de las diferentes moléculas en el extracto.

11.2. Derivados de vanillina

El jengibre es el productor por excelencia de estos principios picantes. En sus estructuras, al igual que en los capsaicinoides, hay una

porción que corresponde a la vanillina, un aldehído responsable del olor de la vainilla, pero que, con el resto de la estructura y otros compuestos presentes, le confieren al jengibre el sabor y el picante que le son propios. Los principios picantes del rizoma son varios homólogos de la estructura indicada abajo, conocidos como gingeroles. Los shogaoles, que también son picantes, no están presentes en el producto fresco, se originan por deshidratación de los primeros.

Fragmento vanílico

O

R

HO

OCH_3

R	
$—CH{=}CH(CH_2)_4CH_3$	Shogaol
$—CH_2CH(OH)(CH_2)_4CH_3$	Gingerol
$—CH_3$	Zingerona

11.3. Compuestos azufrados

Las moléculas picantes con azufre tienen también la peculiaridad de ser muy volátiles, por lo que el picante asociado a ellas es además detectado por el olfato, y todo el conjunto da la sensación de ardor que se sube por la nariz. De éstas, hay varias clases químicas, pero todas son moléculas pequeñas y no polares y de ahí su volatilidad. Esta clase química es casi exclusivamente reservada a las familias botánicas de las liliáceas (ajo, cebolla, cebollín, entre otros) y de las crucíferas (como el rábano, la alcaparra y el repollo). En estos compuestos tenemos:

11.3.1. Isotiocianatos

Sustancias típicas del aceite de mostaza, de los rábanos picantes, muy populares en Europa oriental y del *wasabi*, una pasta que se obtiene de ciertos rábanos del Japón. En los vegetales frescos, como alcaparras, berros, repollos, rábanos y mostaza, los isotiocianatos no están presentes como tales, se producen por hidrólisis de sus precursores en la planta, compuestos conocidos como *glucosinolatos*.

Los isotiocianatos tienen actividad antitiroidea, pues interfieren en la síntesis de las hormonas de la tiroides. El bocio es una enfermedad frecuente en consumidores de grandes cantidades de repollo (ver capítulo X).

Glucosa

Un glucosinolato

R	Origen
$CH_2{=}CHCH_2{-}$	Mostaza
$C_6H_5{-}CH(OH)CH_2{-}$	Berros
$CH_3S(O)CH{=}CHCH_2CH_2{-}$	Rábanos

$$CH_2{=}CHCH_2{-}C({=}NOSO_3K)(S\text{-}Glucosa) \longrightarrow \begin{cases} CH_2{=}CHCH_2{-}N{=}C{=}S \\ \textit{Isotiocianato}\text{ de alilo} \\ +\text{Glucosa} + KHSO_4 \end{cases}$$

11.3.2. Tioéteres, sulfuros, disulfuros y sulfóxidos

En este grupo se incluyen los responsables del olor y el picante del ajo y de la cebolla. En el vegetal sin procesar se encuentran unidos con aminoácidos, pero la acción enzimática y el agua en el mismo vegetal cosechado y almacenado provocan la hidrólisis, liberando los compuestos volátiles. Este proceso se ilustra con la *aliína,* que es el sulfóxido presente en las células intactas de los dientes de ajo, junto con otras moléculas azufradas.

En los años cuarenta, se dio un gran paso al determinar que los compuestos azufrados volátiles que se aislaban del ajo eran productos secundarios, particularmente el S-óxido del disulfuro de alilo, el cual se denominó *alicina*, producto de la descomposición de la aliína. Cuando el diente de ajo se rompe mecánicamente, por corte o trituración, se libera la enzima *alinasa* que se encuentra almacenada en las vacuolas de las células del diente. La alinasa es la enzima que provoca la rotura de los enlaces carbono-azufre, con lo cual produce un serie de compuestos volátiles, entre los cuales está el *aliltiol*, responsable en parte, de las características organolépticas y terapéuticas del ajo. Análogamente, la isoaliína, un isómero de la aliína, es el precursor del factor lacrimógeno de la cebolla.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{|}{S}}{-}CH_2{-}\overset{NH_2}{\overset{|}{C}H}{-}CO_2H$$ Aliína

Alinasa

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{|}{S}}H \qquad CH_2{=}\overset{NH_2}{\overset{|}{C}}{-}CO_2H$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{|}{S}}OH \qquad CH_3{-}\overset{O}{\overset{||}{C}}{-}CO_2H + NH_3$$

+

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}SH$$

Aliltiol (*volátil*)

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}\overset{O}{\overset{|}{S}}{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$

Alicina

Al ajo, así como a otros vegetales picantes, se les ha atribuido propiedades benéficas para la salud. Es reconocido el alivio que produce la capsaicina frente a dolores neuropáticos, también los rábanos picantes se han usado en medicina tradicional como diuréticos y en el tratamiento de infecciones urinarias, bronquitis, congestión nasal y tos. Varios estudios cuidadosos han demostrado la acción antioxidante del *ajoene*, un producto que proviene del metabolismo de la alicina. También se le ha comprobado la acción antitrombótica, lo que reduce los riesgos de infartos y enfermedaes coronarias, inhibe el crecimieno de células tumorales y tiene propiedades antibacteriales y antifúngicas.

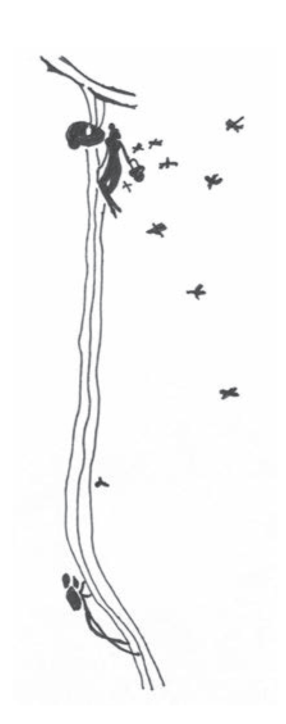
O
S S S

Ajoene

Referencias

1. A.J. Taylor y D.D. Roberts, “Flavor Perception”, Wiley-Blackwell, 2004, ISBN 978-1-4051-1627-5.
2. M.A. Vidal, E. Calderón, D. Román, F. Pérez-Bustamante y L.M. Torres, “Capsaicina tópica en el tratamiento del dolor neuropático”, *Rev. Soc. Esp. Dolor*, **11**, 306-318, 2004.
3. G. Tafurt, J.R. Martínez y E. Stashenko, “Evaluación de la actividad antioxidante de aceites esenciales en emulsiones degradadas por radiación ultravioleta”, *Rev. Colomb. Quim*, 34(1), 2005.
4. Z. Lassanyi y C. Lorincz, “Test on terpenoids presents in parts of *Coriandrum sativum l*. III. Histology of the developing structures of *Coriandrum sativum l*. var Luc and properties of volatile oils canals”, *Acta Agron. Acad. Scient. Hung*., 19, 25, 1970.
5. R.J. Clarke, “The flavour of coffee”, *Dev. Food Science*, **3B**, 1-47, 1986.
6. R.J. Clarke y R. Macrae, “Coffee. Related beverages” (vol. 5), Elsevier Appl. Sci. Publ., 1987.
7. I. Blank, A. Sen y W. Grosch, *14th ASIC Colloq*., San Francisco, USA 1991, 117-129.
8. D.A. McCamey, T.M. Thorpe y J.P. McCarthy, “Coffee bitterness”, *Developments in Food Science,* **25**, 169-182, 1990.
9. S. Yagamuchi y K. Ninomiya, *J. Nutr.,* **130***,* (4S supp.), 921S-6S, 2000.
10. M.D. Guillén y M.L. Ibargoitia, *J. Agric. Food Chem,* **46**, 1276-1285,1998.
11. J.A. Maga, “The flavor chemistry of wood smoke”*, Food Reviews International,* **3**, 139-183, 1987.
12. L. Cortés y D. Marcano, “La química del ajo”, *Revista de la Sociedad Venezolana de Química,* **17**(4), 17-22, 1994.
13. J. Merory, “Food flavorings. Composition, manufacture and use”, The AVI Publ. Co, 1968, Library of Congress Catalog, Card Nº 67015950.

Capítulo VII Edulcorantes





1. El dulzor en la historia

Al remontarnos a la Prehistoria, se encuentran registros de la afinidad del hombre por las cosas dulces. En la Cueva de la Araña, cerca de Valencia, España, hay una pintura rupestre del Neolítico (entre 7.000 y 4.000 años), que escenifica una figura humana, en el extremo de unas cuerdas, extrayendo la miel de un panal situado en un orificio de la roca, bajo el ataque de pequeñas abejas. Esta escena representa la primera imagen de la recolección de miel y ha sido adoptada como un símbolo universal de la apicultura.

Los egipcios eran apicultores, según registran algunas tumbas (2000 a. C). El maná bíblico es la secreción endurecida de pequeños insectos que viven en árboles tamariscos en la región central del Sinaí y es recogida del suelo por las tribus nómades de la región y usada como substituto del azúcar y la miel. Ciertas versiones indican que los exudados de fresno, olivo y sicomoro, especies conocidas en la región como *plantas manás,* son ricas en un poliol dulce: el D-manitol.

La caruba, una semilla leguminosa que crece en zonas desérticas y productora de una goma dulzona, un polisacárido similar a la goma

arábiga, era utilizada por Juan *el Bautista* como fuente de alimento mientras predicaba en el desierto.

Hay reseñas indicativas que en el año 1000 a. C., la caña de azúcar era cultivada en la provincia de Bihar, India, y en 740 a. C., en los Jardines de Babilonia se cultivaba la remolacha. En los años 500 a. C., la caña de azúcar era conocida como bejuco persa. Nearchos (325 a. C.), en su narración de la epopeya de Alejandro el Grande, cita "una caña que hace miel sin abejas". Durante las Guerras Santas (*c.* 600 d. C.), el bejuco persa se introdujo en Marruecos, Sicilia, Rodas y sur de España y, en 1300, Venecia fue el centro de comercio y refinería de azúcar de caña.

Colón llevó la caña a las Canarias y América. Entre 1500-1700, Alemania y Holanda tenían la tecnología para la purificación del azúcar de caña y, en 1650-1800, Inglaterra dominó el mercado, producción y refinación de azúcar de caña proveniente de las colonias; Australia entró como productor industrial y, en el sur de los Estados Unidos (Florida y Carolina) comenzaron las plantaciones de caña de azúcar.

La purificación del azúcar de remolacha a gran escala sólo fue alcanzada por Alemania en 1800. Paralelamente, en Austria y Rusia se desarrollaron procesadoras de azúcar de remolacha.

Con la derrota de Trafalgar (1805), se detuvo para Europa continental el suministro de azúcar de caña y, en 1813, Napoleón decretó que sólo el azúcar de remolacha podía ser utilizado en Europa continental. Pero el Tratado de París, en 1814, reabrió el mercado del azúcar de caña a Europa continental y disminuyó la producción de azúcar de remolacha. La abolición de la esclavitud de las colonias cortó el suministro de caña de azúcar a Inglaterra, y el mercado, en manos de Alemania, fue de nuevo dirigido al azúcar de remolacha.

En 1914, a raíz de la Primera Guerra Mundial, disminuyó el suministro de azúcar y comenzó el desarrollo de edulcorantes sintéticos. El primero, la sacarina (descubierta accidentalmente en 1879 por Constantine Fahlberg) fue calificada como GRAS (***G****enerally* ***R****ecognized* ***A****s* ***S****afe*), por la legislación americana desde 1959. Pasó por varios estadios de controversia en la legislación americana, en cuanto a la seguridad de uso, y actualmente es de libre comercio. Por su parte, la Unión Europea siempre ha autorizado su consumo tras numerosos ensayos clínicos. La sacarina se emplea como edulcorante, bajo la forma de sal sódica; muchos edulcorantes comerciales son mezclas de sacarina con ciclamato o con

acesulfame-K, descubierto en 1937. En los años setenta, comenzó el *boom* de los edulcorantes no calóricos.

El consumo anual de azúcar varía desde unos pocos kilogramos *per cápita* (Asia y África), hasta cantidades que sobrepasan los cincuenta kilos por persona en países industrializados, en los cuales los carbohidratos representan casi el 50% de calorías totales y, de éstas, el 15-20% provienen del azúcar. La demanda creciente en el mercado del dulce y la producción insuficiente de azúcar han promovido el desarrollo de una serie de endulzantes alternos y de éstos Asia, en 1980, aumentó el requerimiento hasta un 120% pero, por razones culturales, mantuvo muy bajo el consumo de azúcar refinada. Estos endulzantes alternos están destinados principalmente a la industria alimenticia, que además de sustituir la sacarosa, ofrecen al público los tan solicitados productos bajos en calorías. Debido a la creciente tendencia de los alimentos acalóricos, una parte considerable de edulcorantes no calóricos son consumidos como endulzantes de mesa, en especial, los derivados sintéticos de bajo peso molecular como sacarina, aspartame, ciclamato y recientemente, sucralosa.

2. El sabor dulce

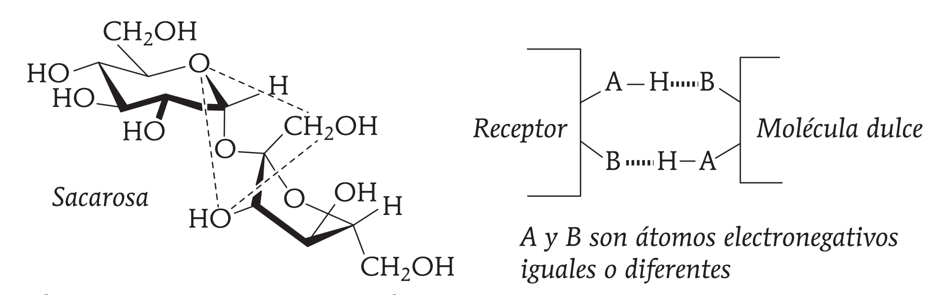
Es cierto que sólo hasta seis siglos atrás el hombre europeo usaba como fuente de dulce la miel. Fue con el cultivo de la caña de azúcar y de la remolacha (aproximadamente en el año 1400 d. C.) que el hombre consumió dulce en grandes cantidades, siendo la sacarosa el principal endulzante.

La aceptabilidad del sabor dulce puede atribuirse a factores sicológicos y fisiológicos. Entre los primeros, el dulzor era asociado por el hombre prehistórico con la seguridad y con el alimento, mientras que el amargo lo entendía como peligro: muchas sustancias amargas son altamente tóxicas.

Aparentemente, este instinto se mantiene hasta nuestros días; por ejemplo, se ha encontrado que bebés de dos a tres días de nacidos responden mejor al agua dulce que al agua sin endulzar, a niveles equivalentes a las concentraciones que son preferidas por adultos; además, se encontró que fetos a los cuales se les suministraba sacarina inyectada directamente en el fluido amniótico, aumentan la velocidad de tragado.

El mecanismo de la percepción del dulce y del amargo todavía no está claro; en muchos casos, existe una relación recíproca entre ellos y solamente pequeñas diferencias estructurales, de concentración, o la presencia de otras sustancias, pueden transformar un compuesto dulce en amargo, o viceversa.

Los primeros estudios que intentan asociar el sabor dulce con las características de la estructura molecular se atribuyen a Cohn, Oertly y Myers (1919), quienes supusieron que los polioles, moléculas que contienen grupos OH en carbonos vecinos, como la glicerina, estaban asociados al sabor dulce o al amargo, pero la falta de información estructural no les permitió ir más lejos. En 1963, Shallenberger sugirió que el dulzor puede explicarse en función del establecimiento de interacciones de la molécula del material dulce con un receptor en las células de las papilas gustativas, y que la estructura química de la molécula dulce debe poseer dos centros, o átomos, negativos como O y N distanciados entre sí unos 3 Å (Anstroms). Estos centros pueden interaccionar a través de puentes de hidrógeno, como los indicados en la siguiente figura, con receptores de estructuras similares ubicados en las papilas gustativas. A distancias menores de 3 Å entre los elementos electronegativos, ocurre la formación de puentes intramoleculares, lo cual limita la posibilidad de formarlos con los receptores de las papilas y la sustancia no es dulce o es menos dulce.



En la sacarosa, A y B son átomos de oxígeno, se indican posibles distancias de 3 Å

A y B son átomos electronegativos iguales o diferentes

Las fuerzas de estos enlaces deben ser débiles, porque una vez eliminado el suministro, la sensación del dulzor persiste pocos segundos. Es más, la interacción depende de *la estereoquímica,* es decir, de la distribución espacial de los átomos que conforman la molécula, ya que de ello depende la distancia entre los elementos electronegativos de la molécula dulce. Por ejemplo, se observa diferencia en las hexosas, recordando que son monosacáridos de seis átomos de carbono, cinco de los cuales tienen un

grupo OH y el restante es un aldehído o una cetona, cuyas moléculas pueden representarse por estructuras cíclicas. Así, la α-D-glucopiranosa es más dulce que la α-D-galactopiranosa, y la α-D-manopiranosa es dulce mientras que la β-D-manopiranosa es amarga.

Entendiendo que la apreciación del dulzor tiene un componente humano importante, puesto que el análisis sensorial se lleva a cabo por catadores, hay escalas relativas de dulzor referido a la sacarosa. Si se asigna a la sacarosa el valor 1, menos dulces son la lactosa (0,2-0,4), la glucosa (0,7), la galactosa (0,3) y es más dulce la fructosa (1,1-1,3).

También se sugiere que hay moléculas con un extremo dulce y otro amargo y, por tanto, también debe haber receptores en las células para el dulce y para el amargo. Si se saturan los receptores del dulce con una sustancia solamente dulce, en la ingesta de una nueva sustancia con ambos extremos, sólo se podrá establecer la interacción con el receptor amargo y, por tanto, la sustancia será amarga. Hay evidencias de la proximidad de los receptores dulces y amargos, pero no está claro cuál es el mecanismo de aproximación de las moléculas a los receptores.

α-D-Glucopiranosa
(Dulce)

α-D-Galactopiranosa
(Menos dulce)

α-D-Manopiranosa
(Dulce)

β-D-Manopiranosa
(Amargo)

Este comportamiento se extrapola a moléculas distintas de los azúcares. La p-etoxifenilurea es dulce, su isómero orto es insípido y la p-etoxifeniltiourea es amarga. Muchos D-aminoácidos son dulces y los enantiómeros L son, en general, insípidos o amargos (la L-isoleucina es amarga y la D-isoleucina es dulce), no así la combinación de ellos. Tal es el caso del dímero L-aspartail-L-fenilalanina conocido como aspartame, un edulcorante comercial de gran impacto, que tiene varios nombres

comerciales, de los cuales el más popular es Nutrasweet® (ver página 238). Este tipo de endulzantes no nutritivo; se considera como de *alta intensidad,* por ser hasta cientos de veces más dulce que el azúcar. Por su parte, los carbohidratos se conocen como *edulcorantes nutritivos*.

p-Etoxifenilurea	o-Etoxifenilurea	p-Etoxifeniltiourea
$C_2H_5O-C_6H_4-NH-C(=O)-NH_2$	$C_6H_4(OC_2H_5)-NH-C(=O)-NH_2$	$C_2H_5O-C_6H_4-NH-C(=S)-NH_2$
(Dulce)	*(Insípido)*	*(Amargo)*

El alto valor de dulzor de la sacarosa no se puede explicar en términos de los dulzores individuales de los residuos de glucosa y fructosa que la constituyen, y se atribuye más bien a un puente de hidrógeno intramolecular que mantiene las dos unidades, glucosa y fructosa, juntas en una determinada inclinación que propicia una geometría* particularmente apropiada de la molécula de sacarosa, de modo que ésta pueda enlazarse mejor con los receptores que las hexosas individuales. Es por ello que el dulzor de la sacarosa es mayor de lo esperable si se ingieren, juntas, cantidades equimolares de glucosa y fructosa.

Debido a que las membranas celulares de la lengua tienen un carácter lipoproteínico, un determinado grado de apolaridad en la molécula ayuda a atravesarla y, después de su ingreso, podrá interaccionar con los receptores. En 1973, Kier sugiere que debe incluirse una parte lipofílica como responsable de la función dulce. Por ejemplo, el dulzor de la sacarosa puede aumentarse varios cientos de veces con el cambio de grupos OH por

* En general, las moléculas orgánicas no son estáticas, y los carbohidratos responden a estas características de flexibilidad. Tal flexibilidad implica la generación de los llamados *isómeros conformacionales*, en los cuales la relación espacial de los átomos que los constituyen cambia, sin que se rompa ningún enlace. Estos isómeros se intercambian, más o menos fácilmente, dependiendo de la estructura molecular, inclusive a bajas temperaturas en algunos casos, por lo que no es fácil localizar los sistemas que forman los puentes de hidrógeno en compuestos no conformacionalmente bien definidos, como en el caso de los carbohidratos. Estos conceptos son también aplicables a otras moléculas dulces, pero bastante más complicados de estudiar. Tal es el caso de las proteínas dulces, como miraculina, taumatina y monelina (ver página 228).

Cl, como en la sucralosa, donde los grupos OH indicados con una flecha en la siguiente figura, son sustituidos químicamente por átomos de cloro.

Sacarosa Sucralosa

Los edulcorantes tienen diferentes características organolépticas temporales (intensidad de dulzor por cierto tiempo en la boca, sabores residuales y otros). Los de alta intensidad alcanzan su punto de mayor dulzor a diferentes tiempos, y tienen distintos grados de dulzor con el transcurso del tiempo. Aunque se asume que la intensidad del dulzor depende sólo de la concentración de la solución del material que se prueba, la persistencia del sabor depende tanto de la concentración como del volumen que se ingiere. Por ejemplo, el sabor dulce de la glucosa persiste hasta treinta minutos después de ingerir al menos 250 ml de solución, siendo el dulzor muy intenso al principio y declina paulatinamente.

Tampoco el sabor dulce es igual, como no lo es el sabor residual o regusto. Tales propiedades pueden modificarse al mezclarlo con otras sustancias. Por ejemplo, los ácidos láctico y málico ofrecen una percepción de dulzor-acidez más prolongada, sin la presencia de regustos metálicos o picos de acidez desagradables, cuando se emplean con productos que contienen sucralosa o aspartame. Los edulcorantes de alta intensidad pueden aumentar el dulzor de los edulcorantes nutritivos.

3. Tipos de edulcorantes

En este punto, vale la pena acotar que los endulzantes alimentarios están incluidos en dos categorías:

Edulcorantes nutritivos, que son fundamentalmente azúcares, de los cuales la sacarosa es casi el único empleado a nivel doméstico, aunque para la industria también son importantes los jarabes de fécula (jarabe de maíz),

la glucosa cristalizada y, en menor grado, la lactosa, fructosa, maltosa y polioles.

Edulcorantes no nutritivos, que conforman un grupo de sustancias de naturaleza química muy variada, cuya característica común es su bajo contenido en calorías. Aunque el número es muy grande y crece a diario con nuevos productos sintéticos, sólo algunos son de uso frecuente, bien como sustitutos del azúcar de mesa o en la manufactura industrial de alimentos.

Otra manera de clasificar los sustitutos del azúcar es la de carbohidratos y no carbohidratos, y en ambos grupos los hay naturales y sintéticos, en los cuales se incluyen tanto los obtenidos por síntesis química como por tecnología enzimática. Los pertenecientes a cada clase se indican a continuación. Aunque hay varias otras estructuras químicas con propiedades edulcorantes, las señaladas son las de uso aprobado hasta ahora para los alimentos.

Carbohidratos	No carbohidratos
Mono y disacáridos	Proteínas y péptidos
Jarabes de glucosa y fructosa	Chalconas
Polioles	Terpenos
Haloazúcares	Derivados del ácido sulfámico

3.1. Edulcorantes nutritivos: carbohidratos y derivados

Si bien los derivados no carbohidratos son en general más dulces que el azúcar, en los derivados de carbohidratos el dulzor es menor, sin embargo representan un renglón económicamente importante en la industria alimentaria. Los derivados de azúcares se identifican como *edulcorantes nutritivos de calorías reducidas* porque, aunque en menor cuantía que el azúcar, proporcionan calorías.

Los edulcorantes nutritivos son derivados de muchas fuentes e incluyen azúcar, miel, melaza, fructosa, lactosa, maltosa, maltodextrina y polioles (maltitol, jarabe de maltitol, xilitol, sorbitol, isomaltol, lactitol y eritritol). El azúcar (sacarosa) contribuye con 4 kcal/gramo. Algunos valores de dulzor relativo se indican en la tabla de la siguiente página; hay que considerar que el nivel de dulzor es una apreciación que depende de la concentración y la pureza del edulcorante, de la temperatura, del pH, de

la naturaleza del medio y, por supuesto, del factor humano, lo que implica que los valores de la tabla son referenciales.

Tabla. Dulzor relativo a la sacarosa de varios carbohidratos y derivados

Sacarosa	1,0
Glucosa	0,7
Fructosa	1,3
Azúcar invertido*	1,1*
Maltosa	0,5
Lactosa	0,4
Sorbitol	0,5
Xilitol	1,0
Isomaltitol	0,4
Galactosa	0,5
Rafinosa	0,15
HFGS (***H**igh **F**ructose **G**lucose **S**yrup*)	1,0*

* Variables que dependen de la composición

Dentro de los edulcorantes nutritivos, tenemos *polisacáridos pequeños,* en los cuales se preserva la característica estructural de los azúcares, y *polioles,* que no presentan el grupo aldehído o cetona.

3.1.1. Polisacáridos pequeños

Los polisacáridos pequeños (no la sacarosa) provienen de fuentes abundantes, como almidón y celulosa; se obtienen a partir de éstos por hidrólisis química o enzimática, preferiblemente. No necesariamente responden a un solo compuesto, ya que los procesos de hidrólisis conducen a mezclas más o menos complicadas de sacáridos con un número variable de unidades de monosacáridos. Estas mezclas se conocen como *jarabes* o *sirops*. Uno de ellos, el jarabe de glucosa, que fue muy popular hasta los años ochenta, contiene cantidades variables de glucosa, maltosa, maltotriosa, azúcares superiores y dextrinas. El contenido de cada uno depende del método de hidrólisis del almidón (ácida o fermentativa).

El jarabe de glucosa ha sido sustituido paulatinamente con HFGS, que consiste en un jarabe que contiene fructosa y glucosa, en

proporción aproximada 1:1, con pequeñas cantidades (menos del 5%) de oligosacáridos. Se obtiene por isomerización enzimática del jarabe de glucosa (o jarabe de maíz), y se lo prefiere porque su alto contenido en fructosa lo hace más dulce que el jarabe de glucosa, y especialmente apropiado para refrescos dietéticos. Su dulzor es casi equivalente al del azúcar, con la ventaja que se mantiene inalterado durante el almacenamiento, porque no sufre la "inversión" típica de la sacarosa cuando está en solución.

También es posible obtener HFGS por degradación de la inulina, cuya fórmula promedio está en el capítulo II, es un polisacárido de la fructosa, presente en ciertas las plantas como la chicoria, agave, ajo porro, etc. La composición de la inulina es variable dependiendo de la fuente, tal como ocurre con el almidón.



El uso de inulina se ha incrementado considerablemente en los últimos años; sus productos de hidrólisis son usualmente denominados *fructoligosacáridos* (abreviados como FOS). Los miembros más sencillos de la familia tienen un sabor moderadamente dulce; los más complejos pueden servir como sucedáneos de harinas; los de mediana complejidad, sin sabor, tienen textura y palatabilidad similar a las grasas. Sólo aportan 1,5 kcal/g, por lo cual se emplean en la manufactura de productos dietéticos, en especial, chocolates, lácteos y helados, como reemplazo de las grasas.

3.1.2. Polioles

Otro grupo de derivados de carbohidratos son los polioles, en cuya manufactura no sólo interviene la hidrólisis de los polisacáridos hasta mono y disacáridos, sino que el proceso se completa con la reducción por hidrogenación del grupo cetónico o aldehídico, libre de las moléculas de mono y disacáridos, hasta el alcohol correspondiente.

Los alcoholes polihídricos (polioles) más frecuentes en los alimentos, y conocidos desde hace mucho tiempo son: el sorbitol (C6), manitol (C6), xilitol (C5), e isomalta, que corresponde a una mezcla de disacáridos (C12). Más recientemente, el maltitol (C12), isomaltitol (C12) y eritritiol (C4) han sido promocionados como edulcorantes alternos.

Sus propiedades pueden resumirse como: compuestos higroscópicos solubles en agua, cuyas soluciones exhiben una viscosidad moderada, y como edulcorantes tienen un dulzor que alcanza hasta la mitad del azúcar.

Los polioles cobran día a día más importancia comercial, a pesar de su disminuida capacidad edulcorante con respecto a la sacarosa (a excepción del xilitol, que tiene un dulzor equivalente), ya que imparten características y funcionalidades en la manufactura de alimentos: transmiten rasgos especiales en cuanto a sabor y textura en los alimentos procesados y, por ser altamente higroscópicos, se usan también para retener la humedad.

Sorbitol	Manitol	Xilitol	Eritritiol
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
H—C—OH	HO—C—H	H—C—OH	H—C—OH
HO—C—H	HO—C—H	HO—C—H	H—C—OH
H—C—OH	H—C—OH	H—C—OH	CH_2OH
H—C—OH	H—C—OH	CH_2OH	
CH_2OH	CH_2OH		

Unidad de glucosa (estructura piranósica)

Maltitol: anillo de glucosa (CH_2OH, O, HO, HO, HO) unido por O a la cadena CH_2OH / HO—C—H / C—H / H—C—OH / H—C—OH / CH_2OH

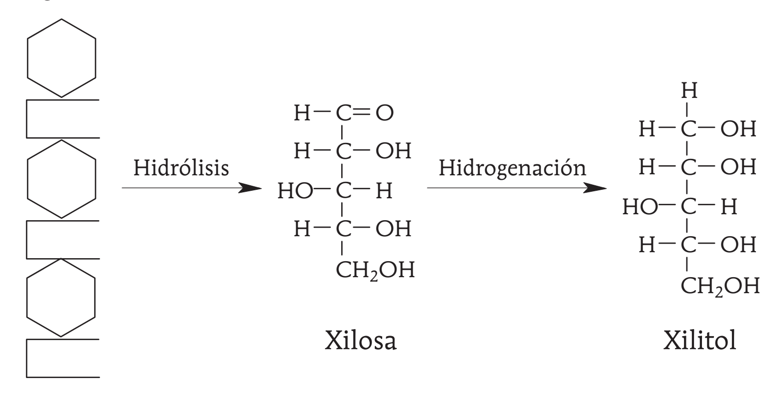
Isomaltitol: anillo de glucosa (CH_2OH, O, HO, HO, HO) unido por O a la cadena CH_2 / HO—C—H / HO—C—H / H—C—OH / H—C—OH / CH_2OH

Maltitol

Isomaltitol

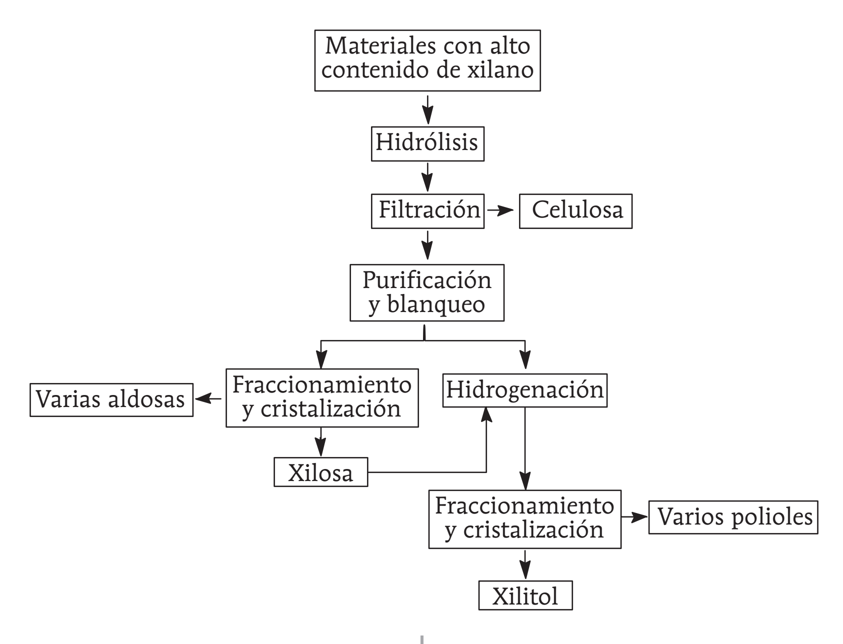
Muchos de los alcoholes polihídricos actualmente usados se encuentran como tales en la naturaleza, pero debido a su baja concentración como especies libres, no es económicamente conveniente su producción por métodos extractivos, y en su lugar se ha desarrollado su obtención a partir de fuentes abundantes. Por ejemplo, la xilosa o azúcar de madera es abundante, pero el xilitol, el poliol correspondiente no lo es.

El método de obtención general comprende la hidrólisis ácida o enzimática de polisacáridos abundantes, como la celulosa o el xilano, que conduce a fracciones ricas en monosacáridos y disacáridos, y éstos son a su vez, hidrogenados.



Xilano (*representación esquemática*)
$(C_5H_{10}O_5)_n$

A continuación, se ilustra el proceso general para la obtención del xilitol a partir de materiales ricos en xilano, como la hemicelulosa. Hay maderas naturales, como la del abedul, que son ricas en hemicelulosa, pero otra fuente es el subproducto de la industria de pulpa de papel.



Las características adicionales de los polioles los hacen especialmente útiles para ciertas aplicaciones en alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos. Por ejemplo, el sorbitol tiene un calor negativo de disolución, es decir, al disolverlo en agua, baja la temperatura de la solución; este efecto produce una sensación refrescante cuando un producto que contiene sorbitol se pone en contacto con la saliva, por lo que se emplea en bebidas energizantes y pastas dentales. Por otra parte, es diurético y laxante; en el hígado se transforma en fructosa, lo que causa menos hiperglicemia. El xilitol, por su parte, es tan dulce como el azúcar, pero no es cariogénico, y reduce la formación de placa dentaria, porque la microflora oral no puede metabolizar el xilitol y así disminuye su velocidad de reproducción, con lo cual se reduce la formación de ácidos, responsables del debilitamiento del esmalte dentario. Por ello, se emplea en pastas dentales y gomas de mascar. Su incorporación en alimentos produce flatulencias y diarrea, por eso no se emplea para estos propósitos.

La "cultura ligera" que hoy día influencia los hábitos alimenticios de las zonas urbanas, en especial en los países con mayor desarrollo, ha llevado a consumir productos bajos en grasas, en azúcar y en sal; por ello, los sustitutos de estos tres renglones han cobrado un gran auge.

De acuerdo con la Comunidad Económica Europea, se requiere de una reducción mínima de un 30% en calorías para calificar un alimento preparado industrialmente como de calorías reducidas. Sin embargo, no es posible sustituir completamente un determinado renglón en la manufactura, por cuanto no siempre se obtienen productos terminados de suficiente calidad. Así, el empleo de aditivos no calóricos debe considerar las características organolépticas, la estabilidad al almacenamiento, la textura y el costo del producto terminado, entre otras variables.

El uso de polioles en alimentos no sólo se destina a la reducción calórica por sustitución del azúcar, sino que tienen, además, otras propiedades; entre ellas, se emplean como agentes de relleno para restablecer la proporción de "sólidos totales" cuando se sustituye el azúcar por un edulcorante de alto dulzor. Pueden, por sus características higroscópicas, mantener o restablecer la humedad, y dar la sensación de frescura del alimento. Estas características son aprovechadas en productos de panadería; sin embargo, por no presentar en su estructura molecular el grupo carbonilo (aldehído o cetona), característico de los azúcares, son incapaces de producir la reacción de Maillard (reacción entre proteínas y azúcares), responsable del color dorado de los productos horneados.



Gracias a su capacidad para retener la humedad, se conoce a los polioles como *agentes modificadores de la cristalización* (impiden la formación de cristales y endurecimiento del producto), y se usan en confites, cremas, *fondants*, caramelos blandos, *marshmallow*, turrones, etc. A tal fin, la glicerina, el sorbitol, el jarabe de glucosa, son los preferidos. Además, algunos tienen aplicación como agentes inhibidores del crecimiento de microorganismos: el propilén glicol se emplea para este fin en diversos tipos de alimentos con alto contenido de humedad.

En resumen, el empleo de los polioles no se restringe al campo alimentario; por ejemplo, el sorbitol se emplea en productos cosméticos, farmacéuticos y textiles, gomas, pegamentos, curado de cuero, como materia prima en la fabricación de agentes emulsificantes, de resinas, de pinturas, y como anticongelante.

3.1.3. Haloazúcares

Un análogo clorado de la sacarosa fue descubierto accidentalmente en la mitad de los años setenta; se trata de la *sucralosa,* que es un producto sintético, unas quinientas veces más dulce que el azúcar y sin sabor residual. La sucralosa fue aprobada por la FDA en 1999, con recomendación de ingesta diara de 5 mg/k de peso corporal, aunque investigaciones previas a la aprobatoria indicaron que su abuso es causa posible del encogimiento del timo y del aumento del hígado y riñones. Lo que aparentemente está evidenciado es que la sucralosa altera el sistema digestivo. Es el principio edulcorante presente en los productos comerciales Splenda® y Sucralight®, en los cuales se encuentra acompañado de glucosa y maltodextrina como excipientes (ver su estructura química en la página 219).

3.2. Edulcorantes no nutritivos

La popularidad de los edulcorantes no nutritivos ha ido en aumento desde principios de siglo y, aunque las regulaciones sanitarias son cada vez más estrictas, crece la demanda para el consumo doméstico e industrial. Por una parte, se ha puesto de moda el cuerpo perfecto que, junto con la mayor incidencia de enfermedades asociadas al síndrome metabólico, requieren de alimentos dietéticos bajos en calorías. Al mismo tiempo, las condiciones de vida moderna hacen que la población actual, especialmente la urbana, requiera menos calorías por estar sometida a trabajos físicos

menores y a condiciones climatológicas menos drásticas, así como al estrés, a las tentaciones de comida chatarra y los malos hábitos alimenticios, que incluyen el incremento en el consumo de dulcería.

> No es desconocida la incidencia de daños dentales frecuentes en consumidores de alimentos azucarados, y de algunos trastornos cardiovasculares y de origen psíquico. Es un ejemplo clásico el de una mujer de 40 años, en Atlanta, EUA, a la que, cuando le diagnosticaron intolerancia al azúcar declaró que una barra de caramelos le producía el mismo efecto que cinco copas de licor.

Curiosamente, al azúcar se le asigna el papel de malo en los casos de obesidad, pero se ha encontrado que las personas obesas prefieren dietas que contienen más grasas que azúcar, mientras que las personas con peso normal prefieren dietas más ricas en azúcar que en grasa.

Aunque originalmente los edulcorantes artificiales fueron clínicamente usados en el tratamiento de diabetes, se hizo más y más popular el empleo de sustitutos de azúcar para el control del peso. Evidentemente, el consumo de edulcorantes no nutritivos tiene un componente cultural importante, que se potencia con la propaganda de los fabricantes de edulcorantes artificiales. Así, la controversia entre edulcorantes artificiales y azúcar sigue siendo un tema caliente relacionado con la salud.

El mercado de estos aditivos es muy dinámico, y el desarrollo de cualquier nuevo edulcorante tiene un impacto dramático. Tal fue el caso del aspartame, aprobado para su uso a comienzos de los ochenta y que a finales de esa década tuvo una venta global de un billón de dólares, siendo el mercado total de edulcorantes (no azúcar) de 1,25 billones de dólares, en el mismo año. El principal competidor del aspartame de estos días es el acesulfame–K. Debemos tener en cuenta que la permisología para el uso alimentario de los edulcorantes, como de cualquier aditivo alimentario, depende del movimiento comercial-industrial de cada país.

Los edulcorantes artificiales pueden ser usados solos o combinados, gracias a efectos sinérgicos que aumentan el nivel de dulzor, o eliminan el regusto, que puede ser amargo, metálico, mentolado o alicorado, y por ello, los desarrollos actuales se orientan a minimizar los gustos residuales. La aplicación práctica inicial de mezclas de edulcorantes fue la constituida por ciclamato y sacarina, ya que el primero enmascara el sabor metálico

residual de la sacarina, al mismo tiempo que la última aumenta el dulzor del ciclamato.

Dentro de los edulcorantes no nutritivos, se encuentran los *edulcorantes no carbohidratos* que, como se indicó antes, pueden ser naturales o artificiales (sintéticos), siendo la variedad estructural grande: los naturales van desde proteínas hasta metabolitos secundarios*, que son moléculas mucho más pequeñas (entre diez y treinta átomos de carbono), representadas en terpenos, flavonoides y otros. Los edulcorantes sintéticos son moléculas aún más pequeñas.

Es interesante que las moléculas del grupo de los edulcorantes no nutritivos naturales están siempre asociadas a unidades de carbohidratos de diferente complejidad; es decir, son derivados *glicosilados.* Todos se encuentran en plantas superiores, aunque en ocasiones se ha tratado de obtenerlos por vía enzimática a partir de microorganismos. Hay un número bastante grande de metabolitos secundarios dulces, pero sólo algunos son utilizados y se destinan principalmente a la industria alimentaria como modificadores de sabor más que como edulcorantes directos.

Entre las sustancias naturales y sintéticas dulces, hay varias cuyo interés ha quedado, hasta el momento, en los laboratorios de investigación; es así como, a pesar del gran trabajo sintético dirigido la obtención de nuevas moléculas dulces, sólo algunas han logrado establecerse en el mercado como sustitutos de azúcar de mesa o como aditivos industriales. Revisaremos los más importantes en función de su uso en la dieta humana.

3.2.1. Edulcorantes naturales

a. Proteínas

Las llamadas proteínas dulces han tenido un desarrollo relativo en la industria alimentaria. Una de ellas, la *miraculina*, es una molécula compuesta por azúcares y aminoácidos (es una glicoproteína) de peso molecular 42.000 Da, fue aislada de frutos de *Synsepalum dulcificum*, un arbusto de África occidental que llamó la atención del comerciante francés Des Marchis, en 1725, ya que sin tener un gusto particular, al masticarlos,

***** El término *metabolito secundario* define a sustancias que se producen durante el metabolismo de los seres vivos sin utilidad aparente para el organismo que los produce, y son diferentes a los carbohidratos, lípidos y proteínas o *metabolitos primarios.*

"milagrosamente" cambian el sabor ácido-agrio por dulce (pero no alteran el sabor salado o amargo), y de ahí su nombre.

La miraculina es un modificador del sabor. La sensación de dulzor persiste por varias horas, lo cual puede resultar inapropiado cuando se ingieren varias cosas simultáneamente, por ejemplo pescado rociado con jugo de limón. El estímulo en el sitio dulce se le atribuye a la porción de arabinosa-xilosa de la parte de los azúcares. Pero el esqueleto proteínico preservado debe ser importante, pues cualquier modificación en él disminuye el dulzor. Es más, es necesaria la conformación nativa de la molécula para la percepción del sabor dulce.

Este comportamiento se observa también en otras proteínas naturales dulces más sencillas, como la *monelina* y la *taumatina*. La primera, aislada del fruto de *Dioscoreophyllum sp.,* es unas dos mil veces más dulce que la sacarosa, con noventa y cuatro aminoácidos que forman dos subunidades, ninguna de las cuales es dulce por sí sola.

Al fruto de *Dioscoreophyllum cumminsii* se le acuñó el nombre de *cerezas de serendipias,* debido al accidental y afortunado descubrimiento de su dulzor. Las propiedades de estos frutos salieron a la luz en el momento en que el programa que mantenía el grupo de Inglett (1968), dedicado a la búsqueda de plantas tropicales con propiedades organolépticas (gustativas) especiales, estaba en peligro de cerrarse, por causa de las dificultades experimentales de las investigaciones sobre miraculina.



La taumatina, la única cuyo uso está aceptado por la Comunidad Económica Europea, es una mezcla de proteínas de los frutos de *Thaumatococcus daniellii*; es unas tres mil veces más dulce que la sacarosa. Comercialmente se conoce como Talin® y es una combinación de aductos de aluminio. El sabor es distinto al de la sacarosa y ésta es una de las causas de las controversias para su uso.

Se ha propuesto la utilización de taumatina en gomas de mascar, pastas dentales y enjuagues bucales porque, además de actuar como endulzante, sirve para potenciar sabores como el de la canela y la menta. Además, estimula la salivación, con lo cual se produce la remineralización del esmalte dental.



Frutos de
Thaumatococcus daniellii



Frutos de
Synsepalum dulcificum

b. Terpenos

Se trata de moléculas policíclicas de diferente número de átomos de carbono, muy frecuentes en la naturaleza. Dentro de este grupo hay representantes comerciales: *glicirrizina, esteviósido* y *perillartina;* inclusive se encuentran extractos cuya composición y estructuras de los principios edulcorantes no son del todo conocidas. Éste es el caso del mucílago que envuelve las semillas en el fruto de *Momordica grosvenori* y *Momordica charantia*: el criollo cundiamor, hasta hace poco tan apreciado por los niños de las zonas rurales.



Momordica charantia (cundiamor)

La *glicirrizina* es usada con bastante frecuencia en la industria de alimentos por sus características potenciadoras del sabor y edulcorantes; es un triterpeno glicosilado, constituyente principal del sabor del regaliz. Se encuentra en la raíz de regaliz, *Glycyrrhiza glabra*, en concentración relativamente alta: de 6 al 10% (en peso de raíz seca). La glicirrizina corresponde a las sales de potasio, magnesio y calcio del ácido glicirrízico, que se obtienen por precipitación con ácido sulfúrico a partir del extracto de la raíz. Es unas cincuenta veces más dulce que la sacarosa y, por su

sabor residual, sus aplicaciones están dirigidas a productos de confitería, barras de chocolate, caramelos, etc., y para el endulzamiento del tabaco. El consumo directo sólo es a través de las barras de regaliz. En la figura que sigue, R puede ser un hidrógeno, en cuyo caso se conoce como ácido glicirrético (no dulce), pero cuando está unido al disacárido formado por dos moléculas de ácido gulurónico, es el ácido glicirrízico. La sal de amonio que se genera de la neutralización de los grupos carboxílicos del ácido glicirrízico con amoníaco es conocida como MAG, y es la que presenta el menor sabor residual.

Glicirrizina

Ácido glicirrízico



Cortes de raíz de *Glycyrrhiza glabra*

El *esteviósido* pertenece a la familia de los diterpenos, compuestos con veinte átomos de carbono, con sustituyentes de azúcares. Se aísla de la planta paraguaya hierba dulce: *Stevia rebaudiana* (y de otras stevias en menor proporción), un arbusto usado en varias culturas como endulzante directo. El esteviósido comercial es una mezcla de moléculas análogas, conocidas en su conjunto como *rebaudiósidos*, los cuales tienen

estructuras similares, algunas de las cuales corresponden a productos del reordenamiento de las estructuras naturales que tiene lugar durante el proceso del aislamiento de los compuestos dulces. El esteviósido mismo presenta como sustituyente R_2, un disacárido; y el reubadiósido-A, el de mayor poder edulcorante de la serie, tiene un trisacárido en R_2. Ambos contienen una unidad de glucosa que esterifica el grupo carboxilato. Los requisitos estructurales para el sabor dulce están asociados a la presencia del éster de glucosa (R_1 en la figura siguiente), en el grupo carboxilato. El steviol, el producto sin azúcares (R_1 y R_2 = H), no es dulce.

Steviol R_1,R_2 = H

Hojas de *Stevia rebaudiana*

El esteviósido que se extrae de las hojas con agua caliente es unas doscientas veces más dulce que el azúcar, y se destina principalmente a

refrescos dietéticos. Japón es el principal país productor y consumidor. Día a día, se hace más popular su uso, inclusive como sustituto del azúcar de mesa. Sólo recientemente ha sido aceptado por la FDA para su incorporación en refrescos dietéticos, aunque la permisología está concedida sin restricciones en Japón, Brasil, Corea, China y en algunos países de la Comunidad Económica Europea.

Aunque hay varios estudios relacionados con la inocuidad del esterviósido, éstos no son concluyentes, pero lo que sí se ha demostrado es que reduce la fertilidad en un 20%; de hecho, la planta misma es utilizada en las mujeres indígenas de Paraguay como anticonceptivo oral.

Existen varias otras moléculas naturales del grupo de los terpenos que son dulces; la oslandina, que se aísla de los rizomas de un helecho, es unas tres mil veces más dulce que la sacarosa y no tiene aplicación por los momentos; y la perillartina, unas doce veces más dulce que la sacarosa, es una especia aromatizante más que edulcorante. Se aisló, en 1920, por primera vez del aceite de *Perilla namkemonsis*, y desde entonces su empleo se destinó a endulzar el tabaco. Su oxima, un producto sintético, como lo es actualmente la perillartina comercial, es un edulcorante unas dos mil veces más dulce que la sacarosa; ambas sustancias son permitidas y usadas en Japón.

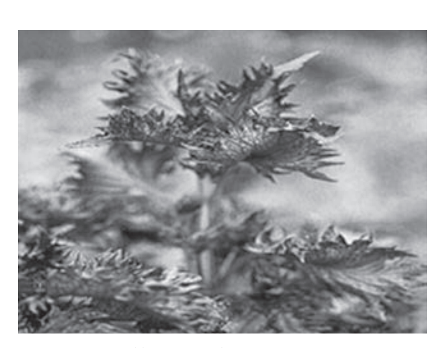
O=C–H, H_3C, CH_2

Perillartina

HON=C–H, H_3C, CH_2

Oxima de la perillartina

(Productos sintéticos)



Perilla namkemonsis

c. Compuestos aromáticos

Bajo este título, se agrupan moléculas que tienen incorporados a su estructura química anillos de benceno (pero no necesariamente tienen aroma), y entre éstas hay varios representantes de moléculas dulces. En este grupo, se cuenta con la hesperitina dihidrochalcona, que se obtiene por medio de una simple modificación química (hidrogenación en medio alcalino) de la hesperitina, un flavonoide responsable del amargor de la parte blanca de las cortezas de los cítricos. La hesperitina se encuentra en la fruta asociada a moléculas de azúcares (hesperidina, amargo), pero éstas se pierden durante la extracción. Hay varios estudios que indican que el sabor dulce está asociado a la estructura sin azúcares, y es potenciado haciendo soluble en agua el núcleo de las chalconas, lo cual se logra con derivados sintéticos. Así, hay varias chalconas análogas con sustituyentes, como la sal potásica del derivado sulfopropilo (indicado en la siguiente figura) y todas se engloban dentro del grupo conocido como DHC (siglas para **d**i**h**idro**c**halconas).

Azúcar—O, OCH_3, OH, OH, O — Hesperidina (*amargo*)

Hidrólisis →

HO, OCH_3, OH, OH, O — Hesperitina

↓ Hidrogenación

HO, OH, OCH_3, OH, OH, O — Hesperitina dihidrochalcona (*dulce*)

← Sulfoalquilación

$KO_3S(CH_2)_3O$, OH, OCH_3, OH, OH, O — 4-O-Sulfopropilhesperitina dihidrochalcona (*dulce*)

El principal problema de estas sustancias es su sabor residual a mentol, por lo que se utilizan en combinación con otros edulcorantes y sólo se destinan a ciertos caramelos y postres afrutados, y a enjuagues bucales que representan su mayor aplicación. El uso directo, por ejemplo como endulzante del café, no es apropiado por su sabor residual mentolado. Como cualquier endulzante, deben ser solubles en agua, tanto para poder incorporarse en alimentos de base acuosa, como para su uso directo. Así, para aumentar la solubilidad, hay varios derivados que

incluyen cadenas con restos de ácidos sulfónicos o hidroxílicos, pero su uso como edulcorante de mesa todavía no está aprobado.

Otras sustancias dulces, diferentes al azúcar, que están en ciertos vegetales no se aprecian como tales. Es el caso de la cinarina y sus análogos, el ácido clorogénico, etc. La cinarina está constituida por dos unidades de ácido cafeico y una de ácido quínico que las une; es la responsable del sabor particular de la alcachofa, cuyo dulzor se mantiene por cierto tiempo. De hecho, el agua que se bebe después de ingerir alcachofas se percibe dulce. Las mismas características las presenta el ácido clorogénico, ampliamente distribuido en el reino vegetal, el cual es el principio dulce de la batata. La magnitud del dulzor se establece en función de las sales potásicas de estos ácidos.

Cinarina

Ácido cafeico

Ácido quínico

Ácido clorogénico

3.2.2. Edulcorantes artificiales

Los edulcorantes artificiales, productos de la síntesis química, han sido objeto de múltiples polémicas en relación con su inocuidad y seguridad cuando se emplean por largo tiempo. Se han hecho muchos intentos para obtener nuevas moléculas dulces, sin embargo sólo unas pocas son aceptadas por las diferentes legislaciones. Hay dos clases químicas principales: los derivados de ácido sulfámico y los derivados de aminoácidos. Entre los primeros, utilizados casi universalmente, se tiene la *sacarina*, el *ciclamato* y el *acesulfame*, y de los segundos el *aspartame.*

a. Derivados de ácido sulfámico

La *sacarina* fue descubierta accidentalmente por Ira Remsen y Constantine Fahlberg en 1879, quienes enfrentaban la síntesis de ciertas sulfas empleadas en el tratamiento de infecciones. El método original de síntesis todavía representa el proceso industrial más frecuente para su obtención. Fue introducida en el mercado, a comienzos del siglo XX, como sal sódica, y estaba destinada a inválidos solamente. Sin embargo, la escasez de azúcar durante la Primera Guerra Mundial hizo olvidar la recomendación de la FDA y se aceptó su uso indiscriminado. En los años sesenta, la sacarina se combinó con otro edulcorante: el ciclamato.

La sacarina fue eliminada de la lista GRAS (***G****enerally* ***R****ecognized* ***A****s* ***S****afe*) en 1977, como resultado de las varias denuncias que le atribuían propiciar el desarrollo de cáncer en la vejiga, debido a que estudios de toxicidad en ratas de laboratorio indicaban que dosis altas podrían producir la aparición de cáncer; así que, en 1981, entró a formar parte de las 169 sustancias potencialmente cancerígenas, establecidas por las autoridades estadounidenses, aunque su uso no fue prohibido.

Las protestas de los consumidores, científicos y empresas productoras auspiciaron sucesivas moratorias, porque su acción cancerígena nunca fue indiscutiblemente demostrada. En 1999, con la nueva disposición del National Institute of Health de EUA, producto de varios estudios, se eliminó la sacarina de lista de sustancias cancerígenas y, finalmente, desde el año 2001, la FDA ya no exige en las etiquetas de los productos que la contienen, la alerta de que el "producto puede ser peligroso para la salud".

La sacarina no es genotóxica: el mecanismo que se presume de toxicidad es la unión de la sacarina con las proteínas urinarias (que normalmente no se encuentran en el hombre), lo que crea núcleos que facilitan la formación de cristales de silicato, que sí son citotóxicos al epitelio de la vejiga. Como la sacarina es un derivado de sulfonamidas, puede causar reacciones dermatológicas por lo que las personas alérgicas a las sulfas podrían presentar respuestas adversas similares, como escozor, fotosensibilidad, urticaria, etc., en casos de sobredosis.

La sacarina se expende sola o mezclada con otros edulcorantes y un diluyente (maltodextrinas, glucosa, etc.), bajo los nombres de Sucaryl®, Hermesetas®, Sweet'N Low®, y otros. Es curioso cómo la composición del material endulzante también depende de la presentación para una

misma marca. Por ejemplo, el Sucaryl tabletas es una mezcla de sacarina y aspartame, mientras que el Sucaryl líquido es una mezcla de sacarina y ciclamato, junto con excipientes y conservantes.

La sacarina es un endulzante comúnmente usado en bajas concentraciones en alimentos y bebidas. En altas concentraciones, es amarga, y esto ocurre también cuando hay varias exposiciones consecutivas, pero el enjuagado de la boca transforma el amargo en dulce: el agua de enjuague es dulce.



El *ciclamato* fue sintetizado en 1937, y se utiliza como edulcorante artificial desde 1950. Es unas cincuenta a cien veces más dulce que la sacarosa, y con regusto amargo y agrio que desaparece cuando se mezcla con la sacarina. Es muy estable y no lo afecta la acidez ni el calentamiento. Su utilización principal está en las bebidas carbonatadas, en yogures y como edulcorante de mesa. El ciclamato también se expende como sal sódica o potásica. En 1970, su empleo fue prohibido en EUA, Japón e Inglaterra aunque, en 1976, el Nacional Cancer Institute Committee, de los Estados Unidos indicó a la FDA, que no había evidencias concluyentes que establecieran la carcinogénesis del ciclamato. Los datos relativos a su posible carcinogenicidad son conflictivos; se propone que su efecto es debido a la ciclohexilamina que forma parte de la molécula de ciclamato, cuya acción tampoco está totalmente demostrada. Es más, el organismo humano no es capaz de transformar el ciclamato en este derivado, pero sí lo hace la flora intestinal. El ciclamato no es un producto GRAS, aunque la ingesta diaria permitida es de 11 mg/k de peso corporal. Hoy día, se emplea junto con la sacarina en edulcorantes de mesa.

El *acesulfame* se descubrió en 1967, se aprobó para el consumo humano en 1988 y a diario cobra mayor importancia comercial. Actualmente conocido como *acesulfame-K* (por referencia a la sal potásica), es doscientas veces más dulce que el azúcar, siendo el consumo permitido 15 mg/k de peso corporal diario y es excretado, sin cambios, por la orina como otros sulfamatos. Es fabricado por Hoechst bajo el nombre comercial de Sunett®, y se usa generalmente mezclado con otros edulcorantes. El acesulfame-K es estable al calor, por lo que se utiliza en la elaboración de caramelos, postres, panes y bebidas. Entre las marcas más populares, está el popular Sweet'N Low® que, dependiendo de la presentación comercial, puede contener solamente el acesulfame-K como edulcorante o ser una mezcla con sacarina o aspartame.

Ácido sulfámico

Sulfamato de sodio

Ciclamato
(*sal sódica*)

Sacarina
(*sal sódica*)

Acesulfame-K
(*sal potásica*)

b. Derivados de aminoácidos

El *aspartame* constituye el ejemplo clásico. Es un dipéptido compuesto por ácido aspártico y el éster metílico de la fenilalanina, fue descubierto por Searle, en 1966, y es unas doscientas veces más dulce que la sacarosa. Por ser un producto que contiene dos aminoácidos esenciales, la propaganda lo indica como *producto natural* y por tanto *seguro*. Es sin embargo, un producto de síntesis química (Searle Food Resources, Inc.) o de síntesis enzimática a través del proceso denominado HCS (Holland Sweetener, Co.), que utiliza enzimas específicas para acoplar las dos unidades de aminoácidos.

El aspartame no es completamente acalórico, y se metaboliza como cualquier otro péptido. Han habido, y sigue habiendo, grandes controversias en cuanto a su inocuidad; sin embargo, después de varias modificaciones, la FDA ha establecido que 40 mg/k de peso corporal diario constituye un consumo seguro. Pero las etiquetas de los productos que lo contienen deben alertar a los individuos con intolerancia a la fenilalanina (fenilcetonúricos), porque ellos no cuentan con la enzima que les permite metabolizar la fenilalanina, uno de los productos del metabolismo del aspartame y, al consumirlo pueden presentar problemas neurológicos (esta patología se detecta al momento del nacimiento a través de pruebas de sangre). Hay varias anécdotas de desórdenes neuropsiquiátricos que incluyen ataques de pánico, cambios de humor, alucinaciones y otros; no obstante, éstos se asocian generalmente con afecciones previas que pueden o no ser potenciadas por el uso del aspartame.

El aspartame se emplea ampliamente en refrescos y bebidas dietéticas, pero no se puede incluir en la preparación de alimentos cocidos,

ya que no es estable a los cambios de temperatura. En el mercado, se expende tanto como único edulcorante (acompañado de excipientes) bajo el nombre de Nutrasweet®, Aldy®, Sugar Sweet® y otros, o bien mezclado con otros edulcorantes como Equal® tabletas (aspartame y acesulfame), Sucaryl® tabletas (aspartame y sacarina), y otros.

Las tortas hechas con aspartame en lugar de azúcar, que se pusieron de moda para los *weight watchers* representan un gasto innecesario, porque parte del aspartame se descompone durante el horneado; ya que se trata de un edulcorante de alto dulzor, la cantidad añadida es pequeña, por lo cual debe reponerse la relación de los sólidos totales, para que suplan el peso faltante del azúcar, con el añadido de otros productos generalmente costosos y a veces calóricos. Además, suministra un exceso de fenilalanina.



Un análogo al aspartame es el *neotame* (producto de la Nutrasweet) que tiene un grupo 3,3-dimetilbutilo unido al grupo amino libre del aspartame. Tiene la aprobación de la FDA y de varias legislaciones internacionales desde el año 2002; sin embargo, no está aprobado por la Comunidad Económica Europea. Es unas ocho mil a trece mil veces más dulce que el azúcar, y se emplea en refrescos y dulcería.

Hay varios péptidos dulces, menos populares y muchos de ellos aún en estudio para su posible aprobación, entre los cuales se cita el *alitamo,* descubierto por Pfizer Inc., un edulcorante constituido por ácido L-aspártico y D-alanina, y de una amina nueva, que hasta ahora forma parte de la información confidencial en la patente. El perfil de dulzor del alitamo es muy próximo al del azúcar; es estable a alta temperatura, por lo que podría usarse para cocinar, pero en bebidas refrescantes almacenadas produce sabores indeseados. Está en estudio su aprobación.

La selección del tipo de edulcorante, calórico (azúcar), bajo en calorías (derivados de azúcares) o acalórico (edulcorantes artificiales) es decisión del consumidor, siempre que se haga del conocimiento de los posibles riesgos que involucran su uso. Como aspecto positivo, deben tenerse en cuenta los efectos beneficiosos de la limitación de la ingesta de calorías, y especialmente en la prevención de trastornos cardiovasculares, o en el caso de diabetes. Sin embargo, es a veces difícil controlar la ingesta

diaria cuando estos edulcorantes forman parte de varios alimentos preparados.

Éster metílico de la fenilalanina

$$H_2N-CH(CH_2COOH)-C(=O)-NH-CH(CH_2C_6H_5)-CO_2CH_3$$

Aspartame

Ácido aspártico

Éster metílico de la fenilalanina

$$(CH_3)_3CCH_2CH_2-HN-CH(CH_2COOH)-C(=O)-NH-CH(CH_2C_6H_5)-CO_2CH_3$$

Neotame

3,3-Dimetilbutilo

Ácido aspártico

$\sim C(=O)-HN-C(H)(CO_2CH_3)(CH_2C_6H_5)$

D-Fenilalanina

$\sim C(=O)-HN-C(H)(CH_2C_6H_5)(CO_2CH_3)$

L-Fenilalanina



Es curioso lo que se indica del neotame: "no libera fenilalanina en su metabolismo, por lo cual no tiene restricciones de uso para los que sufren de fenilacetonuria", considerando que la molécula presenta el fragmento de fenilalanina, pero a diferencia del aspartame, que contiene la L-fenilalanina, relacionada con la fenilacetonuria, el neotame tiene el enantiómero: D-fenilalanina. Además, debido a su muy alto dulzor, comparado con el aspartame, la concentración de uso y, por tanto, de fenilalanina es muy baja. Y esto puede ser la causa adicional de la declaración de seguridad.

Referencias

1. C. O'Donnel, "Ingredients in use, acidifier find function", *Prepared Foods*, mayo 2003, 95-97.
2. K. Kurihara y L.M. Beidler, "Taste-modifying protein from miracle fruit", *Science,* **161**, 1241-3, 1968.
3. Y. Kurihara, "Characteristics of antisweet substances, sweet proteins, and sweetness-inducing proteins", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **32**, 231-52, 1992.
4. M. Restrepo G., "Sinergia entre edulcorantes no calóricos y ácido fumárico", *Revista Lasallista de Investigación,* **1**(2), 46-53, 2004.
5. M. Calvino A. y M. Bertucci, "Análisis de la intensidad del dulzor y pungencia del aspartamo en medio hidroalcohólico", *Alimentaria,* **259**, 61-66, 1995.
6. L. Cevallos, S. Andrade, B.K. Singh y J. Arce, "Estudio de la fruta milagrosa (*Synsepalum dulcificum* Daniell) como posible edulcorante natural", *Tierra Tropical,* **3**(1), 71-80, 2007.
7. C.A.M Hough, K.J. Parker y A.J. Vlitos, eds., "Developments in sweeteners-*1*", Developments Series, Applied Science Publish., 1979, ISBN 0-85334-820-0.

Capítulo VIII Los alimentos y su estado coloidal



1. Introducción

En los alimentos, naturales o elaborados, hay un sinnúmero de ejemplos de estados coloidales que se mantienen estables por la presencia de ciertas sustancias genéricamente conocidas como tensoactivas. Se entiende por *sustancia tensoactiva* aquella que altera la tensión interfacial en la superficie de contacto de un sistema con más de una fase. Por ejemplo, una mezcla de aceite y agua se presenta como dos fases separadas, pero al agregarle una sustancia tensoactiva, como jabón, y agitar se consigue una mezcla homogénea: ya no hay separación de fases, porque ha disminuido la tensión interfacial que las mantenía separadas. Entre estas sustancias tensoactivas, hay *naturales,* como la lecitina presente en el huevo, que ayuda a mantener homogénea a la mezcla de agua y grasa de la yema; y *semi-sintéticas*, generalmente destinadas a mantener estables los alimentos elaborados, como el pan o la margarina. Las naturales, además de estar presentes evidentemente en ciertos alimentos como la lecitina en el huevo, también son utilizadas como aditivos, mientras que las semi-sintéticas son siempre añadidas como aditivos. El término *semi-sintético* proviene de la utilización de materias primas naturales, las cuales sufren

modificaciones químicas para lograr los compuestos tensoactivos con distintas características.

Hay diferentes tipos químicos de sustancias tensoactivas, cuya habilidad para modificar la tensión interfacial varía desde la homogenización de mezclas heterogéneas: los emulsificantes, hasta la formación de gomas o coloides, como la gelatina. Entre estas dos situaciones extremas, hay una gama de estados que dependen de la estructura química del tensoactivo, de su concentración en el medio al cual se añade, de la naturaleza química del medio y de las condiciones físicas de la mezcla.

Para introducirnos en el campo, se ofrece un breve resumen sobre el estado coloidal y fenómenos de superficie, previo a la descripción de estas sustancias presentes en los alimentos.

2. Estado coloidal. Algunas definiciones

A fin de familiarizar al lector con algunos términos empleados en el tema del *estado coloidal*, se hace necesario incluir algunas definiciones y explicaciones breves, teniendo en cuenta que se trata de un estado físico no solamente asociado a los alimentos, pero de gran importancia para entender el comportamiento de ciertas moléculas abundantes en ellos, responsables principales de la textura y estabilidad de las viandas.

Se define como *estado coloidal* aquel que ocurre cuando uno o más de los componentes de un sistema tienen dimensiones comprendidas entre un milimicrón (μm) y un micrón (μ), es decir, entre diez y diez mil Anstromgs (Å). Un sistema coloidal está constituido por dos fases con una gran área de contacto entre ellas. Esta área se conoce como *área interfacial*.

Como las disoluciones, los sistemas coloidales son *sistemas dispersos*, es decir, una sustancia está uniformemente distribuida en el seno de otra. Si la fase que se dispersa, que generalmente está en menor proporción, está subdividida hasta nivel molecular (o iónico), y las partículas son de tamaño comparable a la de la fase dispersante, se trata de *verdaderas disoluciones*; por ejemplo, azúcar en agua. En ellas, la sustancia que se dispersa (azúcar) se conoce como *soluto* y la dispersante (agua) como *solvente* o *disolvente*. Si la sustancia que se dispersa se subdivide por debajo del nivel microscópico, pero todavía su tamaño es enorme con respecto al de las moléculas de la fase dispersante, se trata de un *sistema coloidal,* por

ejemplo, la goma guar en agua. En estos casos, la sustancia o la fase que se dispersa (goma guar) se conoce, a veces, como *coloide,* y como *fase continua* a la fase dispersante (agua).

Si el tamaño de las partículas dispersadas es aún mayor a la de un sistema coloidal, digamos entre uno y cien micrones será, en general, posible observarlas mediante un microscopio óptico, y en este caso se trata de una *dispersión ordinaria*, por ejemplo, el almidón suspendido en agua fría. Como puede observarse en estos ejemplos, se trata del mismo tipo de moléculas: carbohidratos neutros con diferente grado de polimerización y, por tanto, diferente tamaño y peso de las partículas de la fase que se dispersa: los carbohidratos, en la fase dispersante: el agua.

Tal como en las soluciones ordinarias, una solución coloidal es física y químicamente *homogénea* (es decir, es física y químicamente uniforme en cualquier elemento de volumen que de él se analice); la fase que se dispersa se conoce como *coloide liofílico* (*lyos* = medio o solvente, *phylos* = amigo) si el coloide tiene afinidad con el medio dispersante. Por ejemplo, la goma guar en agua forma *soluciones coloidales hidrofílicas* (*hidrofílico* de *hydros* = agua). La liofilicidad de un coloide dependerá de la naturaleza del solvente y del coloide en contacto: la goma guar no formará soluciones coloidales si el solvente es un hidrocarburo.

En los sistemas coloidales, los materiales que se dispersan tienen dimensiones que están dentro de los límites de las partículas coloidales. Éstas engloban tanto a moléculas muy grandes, por ejemplo, polímeros, proteínas, gomas vegetales, entre otras, como agregados de pequeñas moléculas. Estos agregados se conocen como *asociaciones coloidales* y se forman espontáneamente cuando las fases dispersa y dispersante se ponen en contacto bajo ciertas condiciones, por ejemplo, al disolver un jabón.

Las asociaciones coloidales son estables y se forman cuando el sistema coloidal generado es *heterogéneo*: la fase que se dispersa no tiene afinidad por la dispersante y se conoce como *coloide liofóbico* (*hidrofóbico* si el dispersante es agua; de *phobos* = enemigo). Por ejemplo, una mezcla de agua y aceite fuertemente agitada, hasta dar un líquido de apariencia lechosa, es un coloide hidrofóbico. Estos sistemas coloidales hidrofóbicos se conocen como *dispersiones coloidales*, en las cuales las partículas coloidales, bien existentes (leche) o que se forman por agregación (aceite en agua), se dispersan en una fase continua de composición o estado físico diferente, son poco estables y representan un caso intermedio entre los sistemas coloidales liofílicos y las dispersiones ordinarias.

Para clasificar un coloide como liofóbico o liofílico, hay que tomar en cuenta la afinidad entre las fases dispersa y dispersante, que depende de la naturaleza física y química de ambas. Es frecuente entonces, emplear el término *coloide liofílico* para referirse a una disolución coloidal como un todo, es decir: un sistema coloidal homogéneo; y *coloide liofóbico* para referirse a una dispersión coloidal como un todo, es decir: un sistema coloidal heterogéneo.

Las dispersiones coloidales pueden ser clasificadas de acuerdo al estado físico de sus fases, como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Tipos de dispersiones coloidales

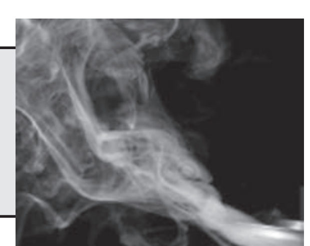
Fase dispersa	Fase dispersante	Clase	Ejemplo
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Petrolato
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo
Sólido	Líquido	Suspensión coloidal	Chocolate
Sólido	Sólido	Suspensión sólida	Pigmentos en vidrio
Gas	Líquido	Espuma	Helado
Gas	Sólido	Espuma sólida	Algodón de azúcar

Si la fase dispersa es un gas y el medio dispersante es un líquido, el sistema se conoce como *espuma*, pero si el gas es el medio dispersante y el líquido la fase dispersa se trata de un *aerosol*. El término *emulsión* define un medio líquido que se dispersa y *suspensión* si el medio que se dispersa es sólido, de modo que un aerosol puede ser también una emulsión o una suspensión.

La gran área interfacial de los sistemas coloidales le confiere una *energía interfacial* alta, pero ésta se reduce al disminuir el área, lo que ocurre cuando se aglomeran las partículas dispersas; es decir, crecen partículas grandes a expensas de las pequeñas. El resultado es la cristalización o la sedimentación de los agregados y, en consecuencia, hay separación en dos fases macroscópicas: la dispersa y la dispersante, desapareciendo el estado coloidal. Este proceso se conoce con los términos *floculación*, *coagulación* o *coalescencia*.

Una dispersión puede ser considerada coloidalmente estable si con el tiempo no hay cambio en el tamaño y en el número de partículas, pues al aumentar su tamaño disminuye el número. La estabilidad de las dispersiones puede afectarse por diversas variables pero, en cualquier caso, la fase dispersa debe estar inmovilizada para que la dispersión sea estable. Sin embargo, las partículas coloidales exhiben un movimiento al azar: *movimiento browniano*, que se manifiesta en los coloides liofóbicos.

Cuando un rayo de luz penetra en una habitación oscura, se observan las partículas de polvo (fase sólida) moviéndose en el aire (fase gaseosa) en el camino de la luz. Esto constituye un ejemplo clásico de movimiento browniano.



Las colisiones resultantes de este movimiento son el factor más importante en el proceso de agregación de las partículas, y la *velocidad de coagulación* depende de la frecuencia de las *colisiones efectivas*, es decir, aquellas que poseen la energía y orientación apropiadas para que tenga lugar la aglomeración. La velocidad de coagulación depende de la viscosidad del medio, del tamaño de las partículas, de su concentración, de las densidades de las partículas y del medio, y de las fuerzas de atracción y repulsión que existen entre las partículas mismas y con el medio.

La estabilidad de los sistemas coloidales puede ser aumentada al añadir un agente que incremente la viscosidad: un *espesante*, llamado también *viscosante*, que forma un coloide liofílico con el medio dispersante al cual se añade. Entre este tipo de estabilizantes se encuentran también los *emulsificantes* especialmente destinados a mantener la dispersión de un sistema agua-aceite, como en el caso de la mayoría de los alimentos.

Para hacer un *mousse* de frutas estable, se acostumbra añadir gelatina a la espuma formada por la pulpa de frutas, azúcar y crema de leche; el papel de la gelatina es incrementar la viscosidad del medio, y evitar que colapse la espuma y se separen los componentes.



3. Fenómenos de interfase y emulsiones

Una interfase separa dos estados físicos diferentes, es decir, dos fases. El límite entre un líquido (o un sólido) y un gas se conoce como *superficie* y se designa como *interfase* a todas las demás situaciones entre dos fases iguales, pero no miscibles, por ejemplo líquido-líquido (aceite y agua) o diferentes, como líquido-sólido (almidón y agua), etc. En ellas, las moléculas en una interfase se comportan de manera diferente de aquellas en la masa en la cual éstas están atraídas en todas las direcciones con la misma fuerza hacia otras moléculas iguales cercanas. Así, la masa estará en equilibrio, porque todas las moléculas interaccionan entre sí de igual manera. Por otra parte, las moléculas de la superficie, pongamos por ejemplo, de un líquido, en la interfase líquido-gas, no están completamente equilibradas, porque no están totalmente rodeadas por moléculas iguales, lo que hace que experimenten fuerzas de atracción diferentes y, por lo tanto, serán atraídas hacia aquellas que ejercen mayor fuerza, es decir, hacia el interior de la masa líquida. Esto tendrá como consecuencia la reducción de la superficie del líquido; por esta razón, las *gotas aisladas son redondas*.

La fuerza que origina la reducción de la superficie de un líquido se conoce como *tensión superficial*, o como *tensión interfacial* cuando se refiere a la tensión entre dos fases líquidas. La *presión de vapor* se refiere a la tensión superficial entre un líquido y el aire.

La tensión interfacial incluye dos tipos de fuerzas:

1. Puentes de hidrógeno, para líquidos polares*.
2. Fuerzas de Van der Waals, para líquidos no polares.

La tensión interfacial varía con la temperatura: si a dos líquidos inmiscibles en contacto, por ejemplo, aceite y agua, se eleva la temperatura, puede llegarse, al menos en principio, a que las respectivas tensiones superficiales se igualen y los líquidos sean miscibles. Esta situación viene

* La polaridad de una sustancia es mayor a medida que en sus moléculas exista un mayor número de elementos electronegativos o electropositivos, y está asociada a su mayor solubilidad en agua. Así, un hidrocarburo será una molécula no polar (no es soluble en agua), pero si en su cadena se sustituyen algunos átomos por oxígeno (alcoholes), nitrógeno (aminas), o hay iones (sales), la polaridad y su solubilidad en agua aumentan. En las sustancias polares no iónicas, como alcoholes o aminas, las moléculas se mantienen juntas por puentes de hidrógeno (ver capítulo II), los cuales no pueden formarse en los hidrocarburos. En estos

sin embargo, limitada por la presión de vapor de los líquidos mismos, y es probable que uno de los dos hierva antes de alcanzar la igualación de las tensiones superficiales. Es por eso que, aunque se caliente una mezcla de agua y aceite, no se formará una fase uniforme, ya que el agua tiene menor presión de vapor que el aceite y, por tanto, hervirá antes de igualar las tensiones superficiales.

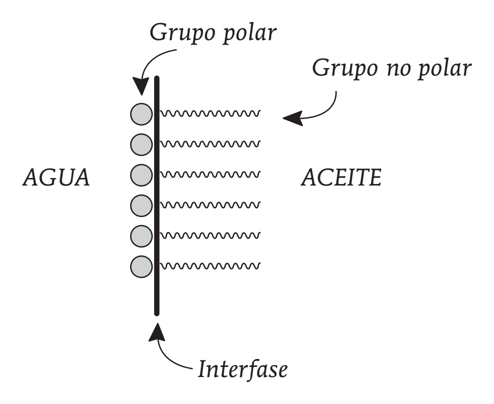
La presencia de un soluto modifica la tensión superficial del líquido al cual se añade: el agua con sal hierve a mayor temperatura que sin sal, porque aumenta la tensión superficial del agua y ello se debe a la orientación de iones y moléculas (para solutos no iónicos) en la superficie del líquido. Con las sales inorgánicas o compuestos muy polares, aumenta la tensión superficial a medida que aumenta su concentración, sin embargo, si el soluto es un *compuesto tensoactivo*, la tensión superficial disminuye bruscamente y luego se mantiene baja, aunque aumente la concentración del tensoactivo.

Los agentes tensoactivos son moléculas que presentan una porción hidrofílica (grupo polar) y una hidrofóbica (grupo no polar), lo cual, en el interior del disolvente (agua, por ejemplo), causa una distorsión de la estructura del líquido mismo, aumentando la energía libre, y ello se traduce en un menor trabajo para llevar una molécula del soluto (el agente tensoactivo llamado también *emulsificante* o *surfactante*) del seno del líquido a la superficie (interfase líquido-gas), o en la interfase, si consideramos la mezcla de dos líquidos inmiscibles (agua y aceite). Las moléculas de emulsificantes, por ejemplo un jabón, se orientan en la interfase con los grupos polares (grupos carboxilato) hacia el agua, y la parte hidrofóbica (cadena de hidrocarburo) hacia el aceite.

Cuando un surfactante se añade al agua, solamente se forma una solución; si ésta es diluida, su comportamiento es análogo a las soluciones de electrolitos normales, como sal en agua, pero a cierta concentración definida para cada surfactante, con relación al sistema dispersante (agua en

últimos, las moléculas se mantienen unidas por las fuerzas de Van der Waals, que surgen del movimiento de los electrones, creando dipolos instantáneos en direcciones diferentes que cancelan el momento dipolar neto de las moléculas. Estos dipolos fluctuantes temporales inducen atracción instantánea, la cual es también fluctuante. Estas fuerzas serán importantes mientras las moléculas sean mayores y más complejas. En las moléculas no polares, éstas son las únicas fuerzas que pueden actuar como atractivas para mantenerlas unidas y formar la masa del líquido.

este caso) y a la temperatura de trabajo, se observan cambios bruscos de las propiedades físicas, como turbidez, conductividad y tensión superficial del agua. Este comportamiento se debe a la formación de *micelas* o agregados organizados del compuesto tensoactivo*.



Se define como CMC (**c**onstante **m**icelar **c**rítica) a la cantidad mínima de surfactante necesaria para que se comiencen a formar las micelas. Esta concentración es, para la mayoría de los tensoactivos en agua, del orden de 0,004 a 0,15 molar. A concentraciones mayores, las micelas parecen actuar como depósitos del mismo tensoactivo. Hay diferentes organizaciones de los tensoactivos que responden al término de micela, cuya estructura general es considerada como glóbulos, donde la parte del surfactante expuesta a la fase continua es de su misma naturaleza.

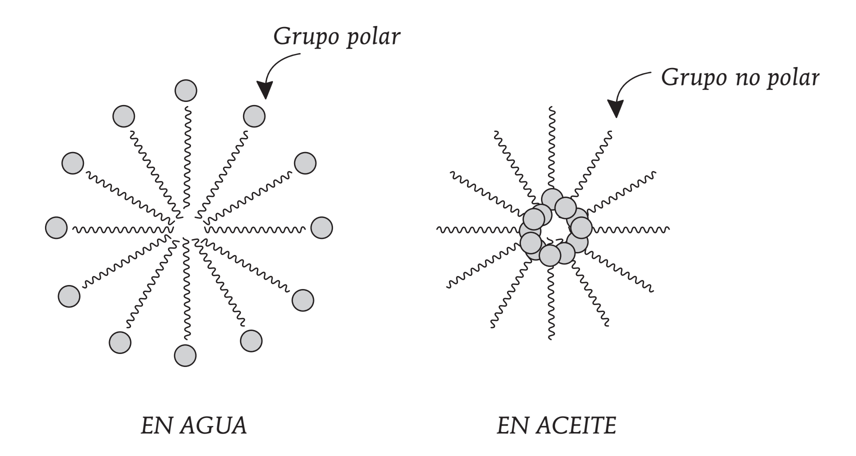
***** Dependiendo de la naturaleza del grupo polar se tienen los siguientes surfactantes:

a) Aniónicos, como las sales de ácidos carboxílicos o ácidos sulfónicos: RCO_2Na, RSO_3Na.

b) Catiónicos, que presentan las sales cuaternaria de amonio: $R_4N^+Cl^-$.

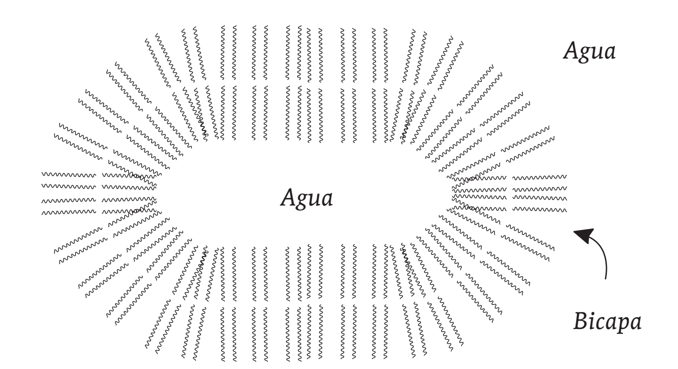
c) Zwitteriónicos, que tienen ambos grupos dentro de la misma molécula: $RC(NH_3)^+COO^-$.

d) No iónicos, aquellos que tienen poliéteres en la porción hidrofílica: R-O-(CH_2)n-O-(CH_2)m-OH. Éste es un grupo importante entre los emulsificantes empleados en alimentos. El grupo hidrofóbico (R) está constituido, generalmente, por cadenas largas alquílicas y a veces alquilaromáticas, es decir, cadenas formadas por carbono e hidrógeno solamente.



Los *liposomas* son básicamente micelas de doble capa que forman vesículas completamente cerradas. Las bicapas, como las membranas naturales, poseen la propiedad de autocerrarse.

Los liposomas naturales son formados, principalmente, por *fosfolípidos* como los de la soya y los del huevo; pueden incorporar una variedad amplia de componentes funcionales en su interior, y son usados para encapsular compuestos solubles en agua o en grasa. Los liposomas típicamente varían en tamaño entre 20 nm y unos cientos de µm. Por formarse a partir de lípidos polares, fosfolípidos, las especies solubles en agua pueden ser atrapadas en el interior de los liposomas y ser liberadas a la fase continua cuando las condiciones cambian: cambio de pH, temperatura, fuerza iónica, etc., que procuran el rompimiento del liposoma.



Corte transversal de un liposoma hipotético

Los liposomas han sido exitosamente usados para encapsular fármacos y proteínas, como *lactoferrina,* una glucoproteína bacteriostática, o *nisina,* un polipéptido antimicrobiano, que añadidos a productos lácteos incrementan la duración en el estante. La *fosvitina*, una glicoproteína de la yema del huevo atrapada en liposomas, se usa para inhibir la oxidación de lípidos en carne molida de cerdo.



La vitamina C, encapsulada en los liposomas, retiene el 50% de la actividad después de cincuenta días de almacenamiento refrigerado, mientras que la vitamina C no encapsulada pierde su actividad a los diecinueve días. Los liposomas se usan para suplementar con hierro a la leche.

Recordando lo indicado para dispersiones coloidales (ver página 244), un sistema de dos fases no miscibles puede homogenizarse si se logra disgregar una fase en la otra. Las emulsiones son las dispersiones coloidales más generalizadas y de mayor representación en los alimentos.

4. Estabilidad de las emulsiones

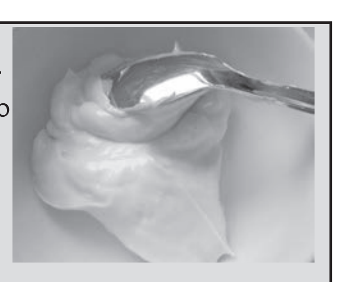
Una emulsión se obtiene cuando una fase oleosa y una fase acuosa se unen para formar una dispersión coloidal; pueden generarse emulsiones de aceite en agua: *o/w*, o de agua en aceite: *w/o*. Las primeras se comportan como una solución acuosa: conducen la corriente, se diluyen con agua, se desecan (pierden agua), se eliminan fácilmente por lavado con agua y son más corrosivas que las segundas, las cuales conducen poco la electricidad, se diluyen con aceite, resisten al secado y no se pueden lavar con agua.

La estabilidad de las emulsiones depende del tamaño de las partículas que las conforman, lo cual se asocia al método de preparación: serán más estables si la agitación es apropiada, y los medios más viscosos. Hay dos maneras básicas para estabilizar una emulsión: 1) aumentando la viscosidad del medio, mediante el añadido de un hidrocoloide (una goma), y 2) disminuyendo la tensión interfacial por la adición de un surfactante apropiado, que se selecciona de acuerdo a su HLB.

El HLB (***H****ydrophillic-****L****ipophillic* ***B****alance*) es una medida del equilibrio hidrofílico-lipofílico que deriva de las características de hidrosoluble o liposoluble de un surfactante. Si el valor HLB es bajo (1-8),

el emulsificante es lipofílico, y por eso tenderá a formar emulsiones de agua en aceite (w/o), como es la mayonesa, y lo contrario, si el HLB es alto (12-18), tal es el caso de la leche, que es una emulsión de aceite en agua. En una mezcla agua-aceite, el tipo de emulsión que se forma depende del HLB del surfactante añadido, sin embargo el valor de HLB es *sólo* indicativo del comportamiento del surfactante y no de su eficiencia para la formación y estabilización de una dada emulsión.

Como se indicó, hay dos tipos básicos de estabilizantes, los hidrocoloides que actúan como espesantes al aumentar la viscosidad del medio, y los emulsificantes que estabilizan emulsiones mediante la formación de micelas.



Los estabilizantes evitan o retardan la coalescencia, es decir, la unión irreversible de gotas diminutas para dar gotas mayores: "¡Se cortó la mayonesa!", es un ejemplo típico de la coalescencia de una emulsión de agua en aceite, donde el surfactante es la lecitina del huevo. La coalescencia tiene lugar al romperse la película protectora de la interfase (la micela) y puede tener varias causas. En ausencia de reactivos añadidos, el exceso de agitación o la congelación se encuentran entre las más frecuentes.

5. Hidrocoloides

Son sustancias que alteran la fluidez de los materiales, porque actúan como viscosantes. Esta propiedad se manifiesta en varias clases químicas que comprenden tanto compuestos naturales y sus derivados, como productos sintéticos. La alteración de la fluidez puede llegar a la formación de sólidos, en este caso la acción es *gelificante*, o simplemente aumenta la viscosidad del líquido al cual se aplica y su acción es *espesante,* o aun *espumante*, si el estado coloidal final es una espuma. Un mismo compuesto puede actuar de las tres maneras, dependiendo de su naturaleza, de la proporción añadida, de la naturaleza del producto al cual se añade y de las condiciones de añadido, entre otras.

Nos referiremos aquí a los estabilizantes de dispersiones (no emulsificantes). Estos compuestos son polímeros de peso molecular, estructura química y origen variables.



Es difícil, a veces, discernir cuál efecto individual ejerce un hidrocoloide particular en un sistema dado: generalmente, es una combinación de las tres acciones antes mencionadas. Por ejemplo, la gelatina sola es gelificante cuando se prepara el popular postre "gelatina" que contiene agua, azúcar, ácido cítrico, sal, color y sabor artificiales y, por supuesto, gelatina sin sabor; pero en ciertos helados, se usa la gelatina tanto para espesar (al aumentar el contenido de sólidos totales) como para mantener la espuma que se forma durante el batido, y con ello la sensación de frescura que ofrece el helado.

Según su origen, hay productos *naturales,* como almidón natural, goma guar, carragenina y otras; *semi-sintéticos*, obtenidos por modificaciones de materias primas naturales, como por ejemplo la carboximetilcelulosa, o el almidón modificado por incorporación de un grupo catiónico (base nitrogenada), etc., y *sintéticos*, poco utilizados en la manufactura de alimentos, que se obtienen por polimerización de derivados de petróleo, como lo son ciertas gomas de polivinilo, especialmente destinados a materiales que deben resistir las degradaciones biológicas.

Como se indicó, entre los productos naturales existen, fundamentalmente, dos tipos químicos:

1. Carbohidratos: almidones, celulosas, pectinas, gomas de semillas, exudados de plantas superiores, extractos de algas y productos del metabolismo microbiano.

2. Proteínas: gelatina y otras proteínas.

5.1. Carbohidratos

En esta sección no se considerarán el almidón, la celulosa ni sus derivados semi-sintéticos, porque ya se incluyeron en el capítulo II. Los restantes son todos polisacáridos, cuyas unidades monoméricas se unen por enlaces glicosídicos. Son *heteropolisacáridos*, porque las moléculas están formadas por diferentes monosacáridos. Casi siempre, se trata de estructuras ramificadas, y pueden ser *neutros* o *aniónicos,* dependiendo de la presencia o no de grupos funcionales ácidos. Debe entenderse que en esta clasificación se toma en cuenta la estructura química promedio. Así, se incluyen como neutros aquellos en los cuales la mayoría de las moléculas de monómeros no presentan grupos aniónicos (carboxilatos o sulfatos). Lo contrario corresponde a polisacáridos aniónicos. Los neutros están

constituidos por unidades de azúcares sin modificación (principalmente hexosas) o que contienen éteres y ésteres metílicos de ácidos urónicos en su estructura.

Ya que los productos semi-sintéticos no alteran las características generales de la estructura de la cadena principal, se incluyen aquí, de acuerdo con la naturaleza del material biológico del cual provienen los naturales respectivos.

5.1.1. Pectina

En 1825, el químico francés Henri Braconnot aisló las pectinas por primera vez, y reconoció el papel de estas sustancias en las mermeladas. La estructura química de la pectina no es única, se trata de un polisacárido, cuyas unidades de monosacáridos varían dependiendo de su origen vegetal, y están representadas principalmente por ácido galacturónico*.

Modelo de la cadena central de la pectina

Polímero del
Ácido D-galacturónico

Uniones 1α–4

* Las unidades de ácido galacturónico están unidas entre sí por enlaces alfa 1-4, (ver capítulo II) y algunos de los hidrógenos de los grupos ácido están parcialmente sustituidos por el grupo metilo u otros alcoholes.

Cuando las regulaciones sanitarias impiden el uso de gomas más económicas, la pectina se emplea tanto como agente espesante (en jugos de frutas), como estabilizante (en bebidas lácteas) y como gelificante (en mermeladas, “gomitas”, etc.).



La pectina está presente en la mayoría de las frutas, aunque industrialmente se obtiene por extracción con agua caliente de las manzanas y de la corteza de cítricos. Comercialmente, hay dos tipos de pectina la HM (***H**igh **M**ethylated*, con muchos grupos metilo) y la LM (***L**ow **M**ethylated*, con pocos grupos metilo); esta última de obtiene por hidrólisis controlada de la anterior. Las pectinas HM y LM se conocen también como *ácidos pectínicos*, mientras que el ácido poligalacturónico, es decir, la pectina totalmente hidrolizada, sin metilos, se conoce como *ácido péctico*. Todavía hay otra forma comercial: la *LM amidada*; en ella, los grupos ácidos no esterificados (sin el metanol) de la pectina se convierten en amidas y en sales de amonio, por reacción con amoníaco. También se introducen otros cationes (entre ellos sodio, potasio y calcio). Por ser un poliácido, los cationes alcalinos se usan para aumentar la solubilidad en agua y la estabilidad de las pectinas en polvo.

La pectina tiene dos fracciones: una principalmente sin ramificaciones, y otra muy ramificada, que tiene incorporadas cadenas de azúcares neutros como ramnosa, galactosa, xilosa y arabinosa que forman hélices triples o cadenas más cortas. Estas áreas de la estructura molecular de la pectina son conocidas como *zonas vellosas*, en contraposición a las *zonas lisas*, poco sustituidas. En los vegetales no maduros, tales ramificaciones son más abundantes y conforman la llamada *protopectina* (insoluble en agua), la cual, durante la maduración y extracción, se transforma en pectina soluble, principalmente debido a la pérdida de las regiones ramificadas.

Un grado de esterificación (ED) de 50% (es decir, la mitad de los grupos ácidos están como ésteres de metanol) es el límite entre las HM y las LM. Las primeras gelifican sólo en presencia de un 55% o más de sólidos solubles y a pH 3,0, mientras que las LM necesitan de iones calcio para gelificar, independientemente de la proporción o tipo de sólidos solubles. Las LM amidadas se comportan de igual manera que las LM.

Modelo de pectina

R = OCH_3	Pectinas HM
R = OH	Pectinas LM
R = NH_2	Pectinas Amidadas
R = $O^-NH_4^+$	Pectinas Amidadas

Zona lisa

Zona vellosa

Estabilidad de la pectina en solución. Considerando que, para su uso, la pectina debe dispersarse en un medio acuoso, es importante tener en cuenta su estabilidad. La pectina puede descomponerse por dos vías: la hidrólisis de los grupos éster, y la glicólisis que también es una hidrólisis, ya que implica el rompimiento, asistido por moléculas de agua, de las uniones entre las unidades de azúcar*. Con ambos procesos se altera el poder gelificante, de modo que en la preparación y uso de las soluciones debe tenerse en cuenta las condiciones de hidrólisis a las cuales puede estar sujeta: valores de pH menores de 3,5 o mayores de 5, descomponen rápidamente la pectina, porque hidrolizan los ésteres metílicos, especialmente a pH superiores de 5, por lo cual la pectina HM es más sensible a la descomposición que la LM, y además se rompen las uniones entre monómeros, que son uniones acetálicas –*glicólisis*– (ver capítulo II), especialmente a pH menores de 3,5. Frente a este rompimiento, LM y HM presentan la misma sensibilidad. La temperatura incrementa la degradación de ambos tipos. La HM es sólo estable a temperatura ambiente.

* Las pectinas son susceptibles a degradación provocada por ácidos y por enzimas; de éstas, las *pectinasas,* que rompen las uniones glicosídicas, es decir, provocan la glicólisis, y las *metilesterasas*, que hidrolizan los ésteres metílicos. En la práctica, es recomendable preparar las soluciones de pectina justo antes del uso y, si es necesario almacenarlas, deben preservarse con dióxido de azufre.

Degradación enzimática de la pectina

Éster metílico

Unión acetálica

Éster metílico

Unión acetálica

Unión éter

Hidrólisis del éster y glicólisis

Varias glicólisis

Solubilidad. Las pectinas son solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos, como alcohol, éter e hidrocarburos. La presencia de cadenas laterales de azúcares neutros, así como los grupos metoxilo pueden prevenir la asociación de las cadenas y hacer el proceso de solubilización más fácil al permitir la penetración de las moléculas de agua en la masa de pectina. Por otra parte, las sales de pectina (por ejemplo la pectina amidada) se ionizan en agua, lo que promueve las repulsiones electrostáticas y aumenta la solubilidad en agua.

En la solubilización, hay que tener en cuenta la dureza del agua. En *agua dura*, los iones calcio promueven la formación de geles* como con cualquier otro agente gelificante, y las pectinas, especialmente la LM, formarán los geles en la superficie de los gránulos que impiden la solubilización completa.

La pectina debe disolverse completamente para asegurar su utilización total. Es decir, si la primera dispersión no es buena, se forman grumos muy difíciles de disolver. Para facilitar la dispersión, se emplea mezclada en seco con otros componentes, por ejemplo, azúcar, o hervir

* Los iones divalentes pueden mantener unidas dos cadenas a través de un puente salino, lo cual provoca un estado ordenado que produce la gelificación.

la dispersión por corto tiempo. Nótese que el calentamiento prolongado puede causar descomposición de la pectina.

Gelación de las pectinas. Los fundamentos de la gelificación pueden ser aplicados a cualquier agente gelificante: gomas vegetales o proteínas. Comparada con otras gomas vegetales, la pectina es poco viscosa; ésta es la cualidad empleada para espesar jugos de frutas. La viscosidad sólo puede aumentarse si se añaden iones Ca^{2+}, por ello se usa para espesar y mantener estable el gel a base de bebidas lácteas.

Como en el caso de otros gelificantes, el gel se forma en el límite entre el sólido (pectina) totalmente disuelto y antes de que comience a *cristalizar* (separarse como sólido). Esto implica el establecimiento de una red tridimensional de las cadenas de la pectina con el agua y con otras especies hidroxílicas, por ejemplo, con el azúcar natural o añadido. La red es estabilizada por puentes de hidrógeno, y/o por otros grupos de átomos cargados (por ejemplo, iones calcio), o con proteínas, a través de la formación de enlaces salinos. La proporción de cada tipo de enlace en el gel depende del tipo de pectina y de la naturaleza y concentración de los sólidos añadidos, que pueden ser neutros hidroxílicos como el azúcar, o cargados como las proteínas, iones calcio y otros.

Con la formación del gel, se produce un ordenamiento molecular local: al enfriar una solución caliente, el movimiento molecular se reduce y comienzan a formarse los puentes que mantienen unido al gel. Mientras la temperatura sea superior a la de gelación, no se formará la red. Si además hay exceso de agua, cada grupo polar de la pectina estará *solvatado* (rodeado independientemente con el solvente: agua) y no habrá gelación por no haber grupos polares disponibles para la formación de la red, pero si la disponibilidad de agua se reduce añadiendo un sólido el cual compita con la pectina por el agua, la gelación puede tener lugar.

Para la HM, la baja proporción de CO_2H o de CO_2^- (dependiendo del pH) implica que, para una determinada relación agua-pectina, siempre habrá suficiente agua para solvatar los OH y grupos carboxilatos de las moléculas de pectina, y el remanente de agua actuará como solvente dispersante, por lo cual no gelará, a menos que el agua disponible sea disminuida al comprometerse con la solvatación de grupos similares, es decir de azúcar añadido. Es por ello que la pectina de alta metoxilación necesita gran concentración de sólidos solubles para gelar (mayor del 55% a pH 2,8-3,5). Con concentraciones superiores en azúcares, por ejemplo 80%, el efecto de deshidratación será muy fuerte y la gelación no

logrará controlarse, pudiendo ocurrir antes de terminar el mezclado de los ingredientes*.

La temperatura de gelación decrece con la disminución en el contenido de sólidos solubles: mientras más sólidos solubles estén disponibles, la velocidad de deshidratación aumentará y la gelación procederá más rápido a menor temperatura. Lo mismo ocurre con el aumento de la concentración de iones calcio pues, a medida que hay más iones calcio disponibles, se formarán más puentes salinos, aun a temperaturas más elevadas. La presencia de grupos amido de las pectinas amidadas reduce la afinidad por cationes polivalentes, especialmente Ca^{2+} y permite controlar mejor la gelación.

En las pectinas LM, la gelación ocurre también a concentraciones muy bajas de sólidos solubles. En este caso, la abundancia de grupos COO^- permitirá la formación de puentes salinos fuertes y cruzados en la presencia de cationes: iones calcio o proteínas. Con las LM, el pH y la concentración de azúcar son efectos secundarios tanto para la velocidad como para la temperatura de gelación. El gel es termorreversible y, en general, más débil que el de las pectinas HM. Las HM forman geles no termorreversibles.

5.1.2. Gomas de algas marinas

Son polisacáridos constituidos principalmente por unidades de galactosa (se llaman por eso *galactanos)* y menos frecuentemente por unidades de manosa (conocidos como *mananos*) y de otros monosacáridos. Presentan algunos grupos OH sustituidos por ésteres del ácido sulfúrico. Los sulfatos ácidos están neutralizados con cationes presentes en el agua de mar (sodio, potasio, magnesio, principalmente), pero pueden intercambiarse con cationes seleccionados durante el proceso de extracción; éste, en general, se lleva a cabo con agua caliente, filtración, precipitación, secado y molido. En su constitución química, son frecuentes los éteres internos, los cuales pueden sufrir hidrólisis durante la extracción.

Los galactanos de las algas rojas están incluidos en aditivos alimentarios, mientras que los mananos de las algas pardas están más bien

***** Durante la formación de la red tridimensional del gel, las ramificaciones conocidas como *codos pectínicos* originarán geles del tipo *sándwich*, en los geles se pueden intercalar unidades de azúcar y debilitar la red; las pectinas más ramificadas producen geles menos estables.

destinados a pegamentos y películas, aunque hay algunos empleados en alimentos. De estos extractos se utilizan:

a. Alginatos

Son polisacáridos que se obtienen de algas pardas, principalmente de los géneros *Laminaria* y *Macrocystis.* Están constituidos por las sales de sodio, potasio y amonio de ácidos urónicos de β-D-manosa (*ácidos manurónicos*) y L-gulosa (*ácidos gulurónicos*) en diferentes proporciones, cuyas unidades se acoplan con uniones glicosídicas 1,4.

Como se trata de unidades de monosacáridos ácidos, también tienen grupos OH libres, y la acetilación parcial de ellos inhibe la gelificación de los alginatos. Las sales de calcio tienen solubilidad limitada en agua, mientras que las de sodio, potasio y amonio son solubles aun en agua fría. En presencia de calcio, pueden formar una estructura coloidal conocida como "caja de huevos". En esta estructura, se sitúan los iones calcio entre dos filas del polímero, los cationes actúan como puentes entre los grupos de carga negativa de los ácidos urónicos. Se estima que los grupos carboxilato de las unidades de los ácidos gulurónico están comprometidos con los iones calcio, mientras que los grupos OH alcohólicos y los grupos carboxilato de los ácidos manurónicos lo hacen con el agua, y todo el conjunto forma el gel. Por esta razón, los alginatos ricos en unidades de ácido gulurónico forman los geles más firmes.

La viscosidad de las soluciones depende, además, de la temperatura, del peso molecular, de la concentración y de la presencia de cationes polivalentes, pero no es afectada por variaciones del pH en un intervalo 4-10. Por debajo de pH 4, la viscosidad tiende a aumentar, debido a la baja solubilidad del *ácido algínico,* en el cual los grupos carboxilato (COO^-) son ahora grupos carboxílicos (COOH).

Los geles de alginato con calcio son térmicamente estables, es decir, no se ablandan por calentamiento; esto tiene utilidad en la preparación de materiales reestructurados que van a ser calentados posteriormente para su conservación o procesado.

El relleno de las aceitunas consiste en una pasta formada por el componente básico triturado, los saborizantes, el alginato y una sal de calcio, todo lo cual es inyectado en estado fluido dentro de las aceitunas despepitadas, y después de la solidificación del relleno éstas pueden procesarse térmicamente para su conservación.

Alginatos

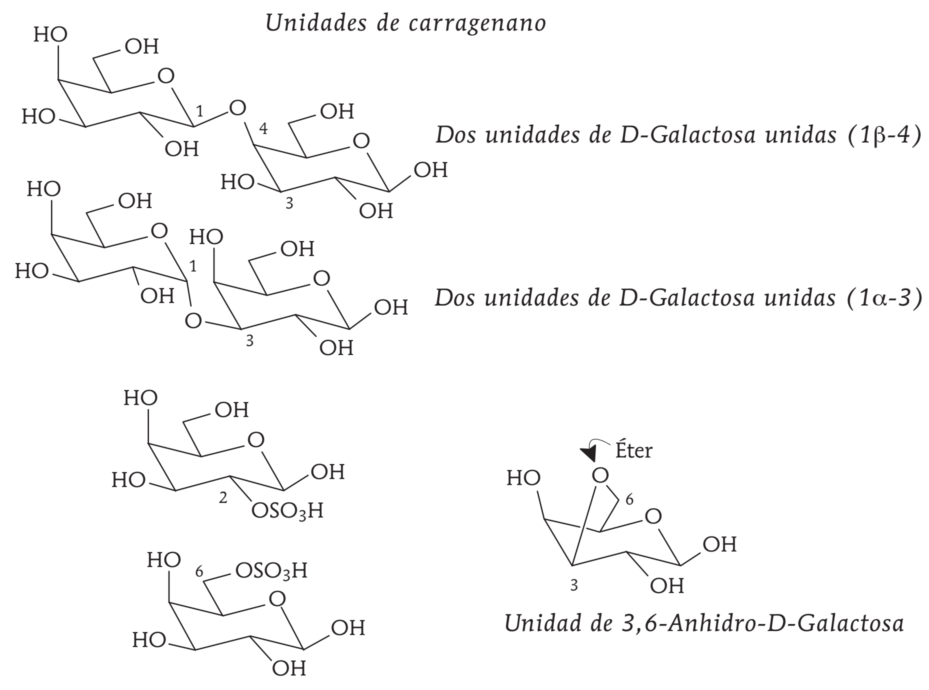
Bloques de ácido D-manurónico

Bloques de ácido L-gulurónico

Modelo caja de huevos

b. Carragenina

Las algas rojas, como el musgo irlandés, son productoras de carragenina, llamada también *carragenato* y *carragenano*, por presentar grupos salinos. Es un polisacárido lineal de D-galactosa sin uniones regulares entre los monómeros. Éstos se unen mediante enlaces entre C-1-beta y C-4 o C-1-alfa y C-3. Algunos OH están esterificados con ácido sulfúrico, y otros están formando éteres dentro de la misma unidad monomérica, los éteres son conocidos como *puentes de anhidrogalactosa.* El contenido de ésteres y de éteres varía. La sulfatación puede estar en C-4, C-2 y C-6 y la unión éter puede ocurrir entre C-3 y C-6. En la figura de la página siguiente, se ilustran varias posibilidades para las unidades que conforman el polímero.



Unidades de D-Galactosa esterificadas con ácido sulfúrico

Se han encontrado tres tipos principales (hay más de una docena); éstos son: κ: kappa, ι: iota y λ: lambda, que varían en cuanto al contenido de grupos éter y sulfato; y, como el primero es inversamente proporcional al segundo, se asume que el éter se forma por desplazamiento de un grupo sulfato desde C-6 por ataque del OH en C-3. A mayor concentración de grupos sulfato, la solubilidad en agua es mayor, mientras que la mayor frecuencia de grupos éter las hace más insolubles en agua. Es decir, el anillo éter le confiere la hidrofobicidad y el grupo sulfato la hidrofilicidad; el último además la estabiliza a través de sales metálicas.

La solubilidad en agua varía dependiendo del grado de esterificación y eterificación del carragenano. La relación entre el número promedio de los grupos sulfato y grupos éter en el polímero le da características más o menos hidrofóbicas o hidrofílicas.

El carragenato no es estable en medio ácido. Varias reacciones ocurren paralelamente: los cationes metálicos que lo solubilizan son sustituidos por protones que hacen las cadenas más flexibles y, si además se trata de cationes divalentes capaces de permitir el acoplamiento entre

Modelos de

κ-Carragenina

ι-Carragenina

λ-Carragenina

dos unidades de una misma cadena de carragenina, no se puede generar la red del gel entre varias cadenas y disminuye la gelación. Por ello, no se recomienda para estabilizar yogur que contiene ácido láctico.

Además de saturar los grupos sulfato $-OSO_3^-$, el medio ácido también hidroliza los grupos éter; y por otra parte, las unidades de monosacáridos se separan por hidrólisis de la unión entre las unidades de carbohidrato, lo cual genera polímeros más pequeños, más solubles en agua y con menor capacidad de gelificar.

A altas temperaturas, las cadenas que forman la carragenina se encuentran enrolladas y dispuestas al azar, pero al bajar la temperatura las cadenas se ordenan y se asocian a través de puentes de hidrógeno, lo que origina hélices dobles, las cuales presentan en su exterior los grupos sulfato y los éteres. Esta situación hace que las cargas de los grupos sulfato se repelan y las hélices se alejen, y no se pueda formar la red del gel, a menos que haya cationes metálicos que neutralicen los sulfatos; así, el efecto de repulsión electrostática disminuye, las hélices pueden agruparse y se forma el gel al retener agua en las zonas desordenadas.

Como puede inferirse, las propiedades reológicas, en especial la formación del gel, varían dependiendo del tipo de carragenano. El lambda-carragenano, que tiene mayor contenido de sulfatos y, consecuentemente, mayor número de cargas negativas y mayor repulsión entre las cadenas, no es capaz de formar geles por sí mismo, sólo alcanza a aumentar la

viscosidad del líquido al cual se aplica. El kappa-carragenano, por el contrario, forma geles rígidos en presencia de iones potasio. Estos geles no resisten la congelación/descongelación, se contraen y se separan las fases, expulsan el líquido retenido, proceso conocido como *sinéresis,* y precipitan. La sinéresis es una forma de coalescencia. Este efecto es mayor cuando hay iones calcio. El iota-carragenano forma geles elásticos en presencia de calcio sin tendencia a la sinéresis.

Tanto el kappa- como el iota-carragenano forman geles mixtos con las proteínas de la leche, que son quebradizos si se emplea kappa-carragenano y elásticos si el carragenano es el iota. Con estas asociaciones se logran postres lácteos (cremas, helados, quesos blandos, etc.) con concentraciones de carragenano menores de 0,2%. En la interacción entre caseínas y carragenina, un catión polivalente actúa como puente, manteniendo unidos a dos poli-electrolitos negativos: la proteína y la carragenina. Sin embargo, no todas las formas de caseína (ver página 117 y siguientes) pueden formar tales puentes: la alfa- y beta-caseína sólo forman puentes en presencia de calcio, pero la κ-caseína puede formar complejos con carragenina, aun sin calcio.

Los kappa- e iota-carragenanos se usan en conjugación con otras gomas, como la de algarrobo y goma guar, que modifican la estructura del gel. La mayoría de los productos comerciales son mezclas de los diferentes tipos de carragenina y contienen, además, otras gomas: están formulados para satisfacer las diferentes aplicaciones.

c. Agar

Es una mezcla compleja de polisacáridos formada por dos cadenas: la *agarosa* (neutra) y la *agaropectina,* que forma sales cálcicas de semiésteres de galactanos sulfatados; ambas cadenas están basadas en el esqueleto de poligalactosa. La porción neutra: la agarosa, es un polímero lineal no sulfatado de D-(β1,4)-galactopiranosa-3,6-anhidro-α-L-galactopiranosa*, como la mostrada en la figura de la página siguiente, y su peso molecular es alrededor de doce mil. La agaropectina es una agarosa, parcialmente sulfatada, que tiene restos de ácido pirúvico (los grupos OH están parcialmente esterificados con ácido sulfúrico y ácido pirúvico), y forma geles más débiles que los de agarosa, los cuales son firmes, transparentes y reversibles al enfriar y calentar. Se utiliza en coberturas de conservas de

* Otras uniones, por ejemplo 1,3, también ocurren, en cuyo caso el éter 3,6 no se forma.

pescado, áspics de vegetales, productos cárnicos, cuajadas y helados, y en otras variedades culinarias domésticas e industriales.

3,6-Anhidrogalactopiranosa

Ácido pirúvico

Estructura promedio de la agarosa

5.1.3. Gomas de vegetales superiores

Son productos obtenidos por exudados de los troncos y de la extracción de semillas de vegetales. A diferencia de los hidrocoloides obtenidos de las algas, éstos no gelifican, pero son empleados como espesantes, porque aumentan la viscosidad del medio al cual se aplican. Son todos polisacáridos. Aquellos que se obtienen de semillas (principalmente de leguminosas) tienen como principales monosacáridos la manosa y la galactosa, por ello se denominan genéricamente *galactomananos*. Su estructura responde generalmente a una cadena de unidades de manosa y algunas unidades de glucosa con ramificaciones de galactosa. La proporción y distribución de los dos monosacáridos depende del tipo de goma y de ellos resulta su comportamiento físico. En la figura siguiente se ilustra un modelo de galactomanano.

Galactomanano promedio

Esqueleto de manano

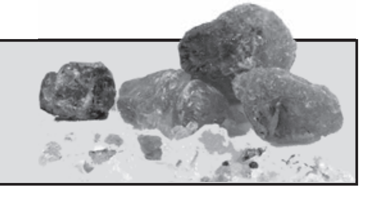
Ramificación de galactosas

Entre las gomas obtenidas de semillas tenemos la *goma de algarrobo* (o goma garrofín), cuya estructura casi lineal de unidades de manosa con pocas ramificaciones de galactosa le permite asociarse con las cadenas de κ-carragenina, mejorando sus propiedades. La *goma guar,* que se obtiene de *Cyamopsis tetragonoloba,* tiene una cadena central mayor que la goma garrofín, formada por hasta cien mil unidades de monosacáridos, principalmente manosa y con mayor número de ramificaciones de galactosa que la goma de algarrobo. La *goma tara*, producida por la semilla de *Caesalpinia spinosa*, tiene características intermedias entre la goma guar y la garrofín. Todas son utilizadas mezcladas con otros hidrocoloides.

Los exudados o resinas son otro grupo de gomas vegetales, entre las cuales la *arábiga* y la de *tragacanto* son las de mayor historia de uso. Ambas tienen, además de los polisacáridos, una cantidad apreciable de proteínas (hasta el 15%) y son emulsificantes eficientes.

La goma arábiga se obtiene de varias especies de acacia, su producción se induce por heridas en la corteza de los árboles. Está formada por una mezcla compleja de polisacáridos y proteínas. Un polisacárido de peso molecular de 250.000 tiene como componentes principales galactosa, arabinosa, ramnosa y ácido glucurónico, mientras que la porción proteínica (una glicoproteína) es rica en hidroxiprolina, su peso molecular es superior a dos millones y la parte de carbohidrato de la glicoproteína son restos de arabinogalactano (esqueleto principal de galactosa con ramificaciones de arabinosa). Se utiliza como emulsificante, como estabilizante en la industria de bebidas, refrescos y confitería, además de otros usos, como para formar películas protectoras, para encapsular aromas, dispersar aceites, etc.

La goma arábiga se ha utilizado, desde la época de los faraones, en la preparación de las vendas para momificación y ha sido objeto de comercio desde los tiempos bíblicos.



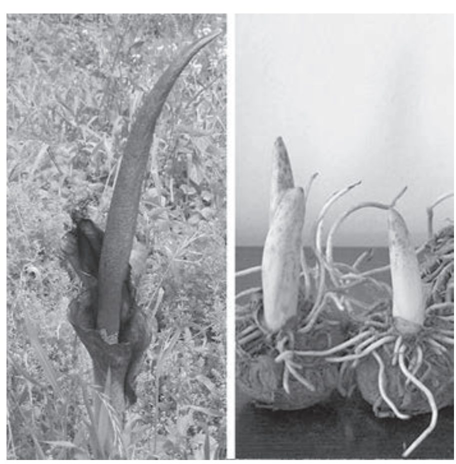
La goma de tragacanto es similar. Además del componente proteínico, está constituida por dos fracciones de polisacáridos con distinta solubilidad, ambas constituidas fundamentalmente por arabinogalactanos. Hay otras gomas vegetales menos comerciales que también están compuestas por arabinosa, galactosa, ramnosa y ácido galacturónico.

Ejemplos son la *goma ghatti*, un exudado de *Anogeissus latifolia* y la *karaya*, un exudado del tronco de varias especies de *Sterculia.*

La *goma konjac* es un glucomanano, cuyo esqueleto principal es de manosa con ramificaciones de glucosa, y se extrae del rizoma de konjac, *Amorphophallus konjac,* o lengua del diablo, llamada así porque su flor roja es de gran tamaño y tiene un olor a carne putrefacta que se percibe a muchos metros. Los rizomas pueden pesar varios kilos, y la goma se utiliza desde hace siglos en Japón (*konyaku)* como un gel de alta viscosidad que acompaña ciertos platillos de la culinaria oriental y deshidratado como harina se recomienda para adelgazar.



A pesar de que algunos resultados de laboratorio indican que la harina de konjac tiene potencial elevado en el control y tratamiento del perfil lipídico en individuos diabéticos hiperlipidémicos y de su amplio uso en los países asiáticos, la Comisión Europea prohibió, en 2003, de manera permanente el uso de konjac como aditivo alimentario para la fabricación de cápsulas de gelatina, usadas en productos de pastelería, basándose en el riesgo de muerte por asfixia del consumidor sensible.



Flor y rizoma de konjac

5.1.4. Gomas producidas por microorganismos

La más conocida y utilizada es la *goma xantana*, producida a escala industrial por la bacteria *Xanthomonas campestris,* causante de varias fitopatologías. Su estructura corresponde a un polímero de glucosa cuyas unidades están unidas por enlaces $\beta(1,4)$, tiene ramificaciones de dos

unidades de manosa intercaladas por un ácido glucurónico. Además, en las manosas terminales, se incorpora un grupo piruvato, mientras que la mayoría de las manosas próximas a la cadena central tiene un grupo acetato en el carbono 6. El peso molecular del polímero es de casi un millón. La goma xantana puede formar hélices sencillas o dobles con las ramificaciones hacia el exterior. Tiene una viscosidad alta en reposo, pero fluye libremente cuado se agita. Esta característica la hace de utilidad para salsas como kétchup, que deben fluir cuando se agita el envase para sacarlo y permanecer firme sobre el alimento.

Modelo de goma xantana

Cadena de glucosa

Ramificación

Manosa

Manosa

Ácido glucurónico

La *goma gallán* es otro ejemplo de gomas producidas por microorganismos (*Pseudomonas elodea)* y, aunque se la denomine goma, se comporta como la pectina: forma geles a muy bajas concentraciones (menores del 0,1%). Su estructura es de doble hélice, constituida por L-ramnosa, D-glucosa, y ácido D-glucurónico, tiene además grupos glicerilo y acetilo.

Azúcares de la goma gallán

D-Glucosa

L-Ramnosa

Ácido D-glucurónico

5.2. Proteínas

5.2.1. Gelatina

Es un derivado de proteínas animales, no existe como tal en la naturaleza. La gelatina es, a su vez, una proteína obtenida por hidrólisis parcial del colágeno. Las llamadas proteínas líquidas y goma animal (por ejemplo la cola de pescado que se utilizaba como pegamento de papeles y madera), son fracciones de menor peso molecular que se obtienen si la hidrólisis del colágeno es más drástica.

Fuentes naturales. Las fuentes naturales de colágeno son pieles, huesos, tendones, sistema vascular y recortes, provenientes de mataderos, centros de preparación de alimentos, factorías de salazón y procesamiento de pescado, curtiembres y carnicerías. Como el contenido del colágeno es variable, así como la materia extraña que acompaña al colágeno, una vez que es obtenida la gelatina de las diversas fuentes, debe ser cuidadosamente estandarizada, incluyendo sus características microbiológicas. La gelatina y la cola extraídas de peces son de peor calidad que las obtenidas a partir de animales terrestres, por lo cual esta fuente es menos solicitada en la actualidad.



La cola de pescado era utilizada en carpintería y como pegamento de papel en las imprentas y artesanías afines, su olor desagradable es el resultado de las impurezas provenientes de la descomposición de las proteínas con la consecuente liberación de metilamina (ver capítulo IV).

Composición química y estructura. Siendo la gelatina un producto de hidrólisis del colágeno, contiene todos los aminoácidos esenciales, a excepción del triptófano; su secuencia se mantiene en las secciones donde las uniones peptídicas no han sido rotas durante la hidrólisis. Los aminoácidos principales son glicina, prolina e hidroxiprolina, los cuales conforman más del 60% de la estructura primaria del colágeno.

La gelatina es un polímero *polidisperso*, es decir, las unidades que lo constituyen tienen un amplio margen de pesos moleculares que resultan de diferentes grados de polimerización y van desde 10.000-12.000 Da hasta más de 250.000 Da, siendo el promedio entre 50.000-70.000 Da. Esta polidispersidad y los pesos moleculares promedio dependen de la fuente y del proceso de obtención. Durante la hidrólisis, la triple hélice del colágeno

(*tropocolágeno*), que está estabilizada por puentes intramoleculares, se desdobla en sus filamentos, originando cadenas monoméricas, diméricas y aun trímeros distintos, junto con polipéptidos inferiores.

Por su naturaleza peptídica, la gelatina tiene carácter *anfotérico*, y su *punto isoeléctrico* es la media ponderada de todas las moléculas de monómeros que estén presentes, lo que dependerá de la fuente natural del colágeno y del proceso de manufactura de la gelatina, que se fundamenta en la extracción por agua caliente acidificada o basificada.

Se conocen dos tipos principales de gelatina. La mejor gelatina (tipo A) tiene PM más alto y, por tanto, mejor capacidad de gelación, y proviene de un proceso de extracción rápido a pH ácido, a temperatura ambiente, de pieles de cerdo, tiene punto isoléctrico entre pH 6-9; y la gelatina tipo B, de menor calidad, obtenida mediante un proceso de extracción más lento en medio básico, de cuero, huesos y otros residuos, cuyo punto isoeléctrico es 4-5.

En la manufactura, antes de la hidrólisis, se requiere de un tratamiento para eliminar, en lo posible, el material no colágeno. Las condiciones del pretratamiento para la piel de cerdo son ácidas, mientras que para el resto son alcalinas. A la extracción le siguen procesos de filtración, purificación, secado, molienda y, por supuesto, control bacteriológico. Generalmente, se expende como mezcla de gelatinas.

La gelatina, como producto terminado (no el postre de gelatina), contiene un 85% de proteínas, un 9-12% de agua y 1-3% de sales minerales. Es de alto valor nutritivo por tener en mayor o menor proporción todos (a excepción del triptófano) los aminoácidos esenciales. Está exento de grasa, y su bajo contenido calórico la hace ideal como suplemento dietético, alimentación de infantes y enfermos. Se utiliza para gelificar, espesar, estabilizar, emulsificar, airear, etc. Es compatible con la mayoría de las gomas vegetales, azúcar, almidón y otros polisacáridos, así como con ácidos alimentarios y aromas.

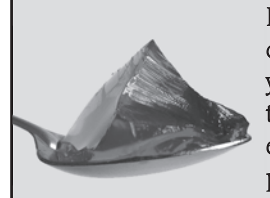
La gelatina es soluble en agua, siempre que esté ionizada pero, en el punto isoeléctrico, la solubilidad disminuye y produce soluciones turbias. La turbidez también puede ser causada por residuos no proteínicos, y su aparición indica poca eficacia en el proceso de filtración. Para asegurar la limpidez de las soluciones de gelatina y de los geles que se derivan, en los preparados destinados al consumo directo, se añaden ácidos (generalmente cítrico) que aseguran la ionización de la gelatina y su solubilidad en agua.

La gelatina es insoluble en alcohol, acetona o solventes menos polares, pero es soluble en mezclas ácidas de alcohol-agua y agua-alcoholes polihídricos (glicerina, propilenglicol, glicerol, etc). La solubilidad de la gelatina en agua fría no es alta, pero presenta pocas dificultades para concentraciones menores del 10%.

Estabilidad. La gelatina seca, almacenada a temperatura ambiente, es estable por muchos años. En soluciones acuosas o como gel es susceptible a la degradación microbiana y enzimática (enzimas proteolíticas). La estabilidad es función del pH, de la temperatura y de la presencia de electrolitos que aceleran la hidrólisis.

Formación del gel y viscosidad. La gelatina seca absorbe de cinco a diez veces su volumen en agua y el proceso es exotérmico. Durante esta etapa, los gránulos de gelatina se hinchan, ya que el agua se intercala entre las fibrillas. A valores de pH por debajo del punto isoeléctrico (proteínas catiónicas), disminuye el hinchamiento, porque los centros catiónicos se hidratan compitiendo por el agua de intercalación. La presencia de aniones (proteínas aniónicas), capaces de romper los puentes de hidrógeno que mantienen unidas las fibrillas, aumenta en el hinchamiento, porque permiten que se intercale el agua.

La viscosidad y la fuerza del gel varían con la concentración, la temperatura, el tiempo y el pH. Los tres últimos factores afectan la estabilidad del polímero, pues favorecen la hidrólisis con la formación de moléculas más pequeñas y disminución de la viscosidad y capacidad de gelificar.



Para preparar un postre de gelatina, ésta se disuelve en agua caliente, pero no se recomienda usar agua en ebullición, y menos hervir la mezcla gelatina-agua, pues la alta temperatura y el agua promueven la hidrólisis del polímero, en especial si hay ácidos presentes, como ocurre en los polvos comerciales.

Aparte de disminuir la capacidad de gelificar, se presenta el desarrollo de olores y sabores desagradables, producidos por las aminas que se forman durante la hidrólisis de la proteína, cuando ocurre la descarboxilación de los aminoácidos resultantes de la hidrólisis.

$$\cdots\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{N}}-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdots + H_2O \xrightarrow[\text{Hidrólisis}]{\text{calor}} \cdots\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + H-\underset{H}{\underset{|}{N}}-CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

Se rompe

Descarboxilación

$$H-\underset{H}{\underset{|}{N}}-CH_2 + CO_2$$

Amina

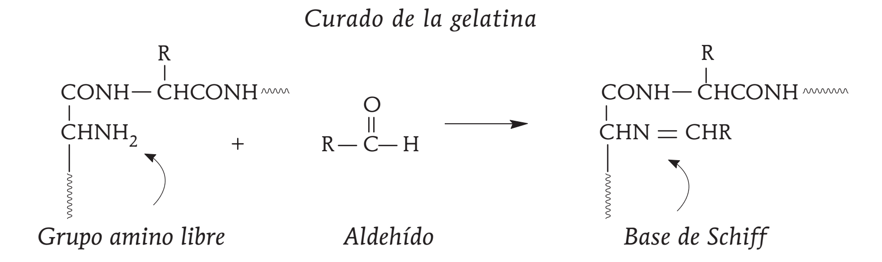
Aplicaciones. La gelatina es consumida directamente como un postre frío en mezcla de agua, azúcar, color y sabor artificiales, y ácido alimentario. Tiene, sin embargo, un amplio rango de aplicación como aditivo GRAS, en confitería, heladería, derivados de leche (cremas de larga duración, flanes, pudines, mousses y otros productos aireados). También se usa en productos cárnicos (salchichas, embutidos, terrines, etc.). En alimentos, la gelatina de mayor utilización es la de viscosidad media (200-250° Bloom) y la dosis depende del tipo de producto terminado: para confites y gomitas es del orden del 6 al 15%, pero es entre 1 y 2% cuando se usa como estabilizante o aireante, en helados, yogur, etc.

Varios derivados de gelatina se emplean para propósitos generalmente no alimenticios, tales como películas fotográficas, encapsulación de fármacos, de aromas, etc.

Para conservar la gelatina con un tenor constante de agua (evitar la desecación), se plastifica utilizando glicerina u otro poliol, y estos productos son especialmente útiles para cápsulas blandas, óvulos, supositorios, etc.

El curtido (endurecimiento) de la gelatina tiene lugar por reacción con reactivos como aldehídos, que atacan los grupos amino libres formando *bases de Schiff*; otro método es la formación de sales de cromo que actúan sobre los grupos carboxilato libres o la reacción de los grupos amino con ácidos orgánicos. De esta manera, se logran gelatinas insolubles, especialmente dedicadas a películas fotográficas, tal como ocurre con la gelatina ftalilada (conjugada con el ácido ftálico). La gelatina laurilada (con ácido laurílico) es un detergente proteico.

Curado de la gelatina



5.2.2. Otras proteínas

En el comercio, existen muchos otros derivados de proteínas animales, como la caseína, y vegetales como la proteína de soya (ver capítulo IV). Son de naturaleza poli-iónica, estabilizan las emulsiones o/w, y están constituidas por mezclas de péptidos. Su actividad interfacial depende de la composición de la cadena proteica, es decir de la naturaleza y secuencia de aminoácidos que la forman. Tienen varias aplicaciones, pero la más relevante es la que aprovecha su propiedad aireante de postres fríos, de base láctea, principalmente helados, cremas frías, mousses y otros. Por su capacidad de airear, se emplean también para merengues, malvaviscos, natas (a veces como sustitutos de la crema de leche) y postres que requieran de un aireado estable.

De la leche de vaca, se obtienen los caseinatos de sodio o de calcio, que son dos emulsificantes comerciales; el primero es soluble en agua y el de calcio no lo es. Se utilizan fundamentalmente en repostería, en sustitutos de la leche entera, para obtener margarinas ligeras, ya que permiten la incorporación de mayor cantidad de agua, y en la elaboración de derivados cárnicos que, por ser proteínas, aportan valor nutricional al producto.

6. Emulsificantes

Los emulsificantes destinados a productos alimenticios son fundamentalmente (no exclusivamente) no iónicos, gracias a su estabilidad frente a condiciones ácidas y ligeramente básicas, así como a la presencia de iones. Deben, además, presentar un HLB apropiado, ausencia de color, olor, no ser tóxicos y de bajo precio. Sólo se resumirá la información de los emulsificantes más empleados, recordando que la acción estabilizante de las emulsiones ocurre gracias a la formación de micelas. Aunque hay emulsificantes naturales, por ejemplo, la lecitina, la

mayoría de los empleados comercialmente son semisintéticos, entre ellos tenemos:

a. Sales de ácidos grasos (aniónicos). Son jabones, generalmente no se adicionan, pero pueden formarse en el preparado si hay iones metálicos y ácidos grasos libres, provenientes de la hidrólisis de las grasas.

Lipofílico — *Hidrofílico* (COOH) → *Lipofílico* — *Hidrofílico* (COONa)

Ácido láurico *(un ácido graso)* | Laurato de sodio (*un jabón*)

b. Derivados de ácido láctico (aniónicos). Son conocidos como *lactilatos*; están constituidos por dos moléculas de ácido láctico unidas por una unión éster, y el extremo alcohólico está a su vez, esterificado con un ácido graso, mientras que el extremo carboxílico está formando una sal de potasio, sodio, calcio, etc. Su HLB está en el orden de 8,3 y emulsionan aceite en agua (o/w), son estables aun estando sometidos a varios procesos consecutivos de congelación y descongelación.

$$2\ CH_3CH(OH)CO_2H \longrightarrow CH_3CH(OH)COCH(CH_3)CO_2H \longrightarrow CH_3CH(O{-}C(=O){-}C_{17}H_{35})COCH(CH_3)CO_2K$$

Ácido láctico | Ácido lactílico | Estearil-lactilato de potasio

Grupo estearil ($O{=}C{-}C_{17}H_{35}$): *Porción lipofílica*; CO_2K: *Porción hidrofílica*

c. Fosfolípidos (catiónicos o aniónicos). Cuando Gobley, en 1850, aisló la lecitina de la yema el huevo, notó su capacidad para mantener estable una mezcla de agua y aceite, es decir, apreció su poder emulsificante, y en ello se basa la estabilidad de la mayonesa (especialmente la casera). Esta propiedad es aprovechada en la industria alimentaria para conseguir masas homogéneas de grasas y agua, como en la fabricación de helados, chocolate, quesos procesados, pasteles y otros. Su estructura genérica (ver capítulo III) se relaciona con un diglicérido, en el cual el OH libre está esterificado con ácido fosfórico que, a su vez, se une a una amina (colina, serina, etanolamina) o a ciclitoles, como el inositol, el cual también puede estar esterificado con otro fragmento de fosfolípido. Son liposolubles y su HLB es igual a 8.

La composición de la lecitina depende del medio que la produce, se trata en general de mezclas. Por ejemplo, la lecitina de soya cruda contiene

partes iguales de fosfolípidos de aminas (colina y etanolamina) y de inositol. El producto comercial se obtiene como subproducto del refinado del aceite de soya y consiste en una mezcla de diferentes sustancias, entre las cuales están los triglicéridos, componentes del aceite de soya y, principalmente, los fosfolípidos. La lecitina de soya cruda se puede fraccionar en dos porciones: una soluble en alcohol, rica en derivados de colina, y una no soluble en alcohol, rica en derivados del inositol. La cantidad del fosfolípido de etanolamina es aproximadamente igual en ambas fracciones.

Lecitinas

Fosfatidilcolina

$(CH_3)_3N^+CH_2CH_2O-P(=O)(O^-)-O-$ glicerol: $O-C(=O)C_{15}H_{31}$ Palmitato; $O-C(=O)C_{17}H_{35}$ Estearato — Diglicérido

Porción hidrofílica

Porción lipofílica

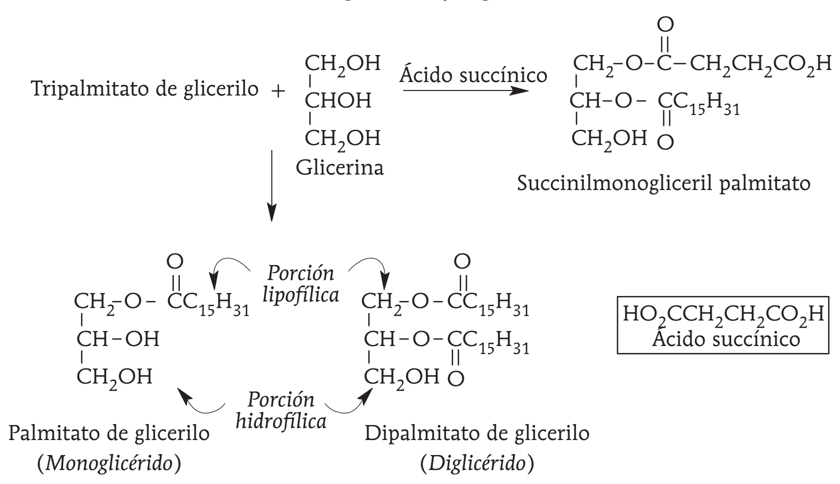
Fosfatilinositol

HO, HO, HO, OH, OH (inositol) $-O-P(=O)(O^-)-O-$ glicerol: $O-C(=O)C_{15}H_{31}$ Palmitato; $O-C(=O)C_{17}H_{35}$ Estearato — Diglicérido

Porción hidrofílica

Porción lipofílica

d. Ésteres de glicerina (no iónicos). *Monoglicéridos* y *diglicéridos*. Son los emulsificantes por excelencia en la panificación, y se usan en combinaciones con surfactantes de otra naturaleza (e.g. polisorbatos, lactilatos) o en combinaciones moleculares como *monoglicéridos polietoxilados*. Los monogliceridos y diglicéridos se preparan haciendo reaccionar la grasa, parcialmente hidrogenada, con glicerina en presencia de una base como catalizador. El contenido en monoglicéridos es, en general, del 40 al 50%, y el resto lo conforman diglicéridos, glicerina y ácidos grasos libres. Para lograr un contenido mayor, hasta un 90% en monoglicéridos, que representan los constituyentes activos de los emulsificantes, se someten a destilación controlada. Hay glicéridos en los cuales un resto de ácido graso es sustituido por ácidos dicarboxílicos más pequeños, como el succínico y el tartárico.



e. Ésteres de polioles (no iónicos). En este grupo se encuentran los polietoxilados, que son ésteres de ácidos grasos y alcoholes polihídricos condensados que forman poliéteres. En este grupo se encuentran los POE que significa *polietoxilados*, sintetizados a partir de óxido de etileno, por tanto son **p**oli**o**xi**e**tilenos. Los POE, en combinación con otros emulsificantes, se utilizan en alimentos.

Dentro de este grupo, podemos considerar los ésteres del sorbitol, que se expenden como ésteres de ácidos grasos y sorbitol (mono o diésteres) y se preparan calentando el ácido graso con sorbitol o por transesterificación del triglicérido*.

Formalmente el sorbitol es un alcohol polihídrico de seis átomos de carbono y de cadena abierta, el cual se puede obtener por reducción (hidrogenación) del grupo aldehído de la glucosa (ver capítulo II), pero en este proceso de manufactura se originan también éteres internos bajo la forma piranósica, formando un anillo de seis miembros, o furanósica con anillo de cinco miembros, en analogía a las formas piranósica y furanósica de la glucosa.

* Un proceso de transesterificación implica la transformación de un éster en otro éster; esto es, los triglicéridos son ésteres de glicerina y ácidos grasos, durante la transesterificación, la porción de glicerina se sustituye por otros alcoholes polihidroxilados como el sorbitol.

CHO
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH_2OH
Glucosa

Reducción →

CH_2OH
H—C—OH
HO—C—H
H—C—OH
H—C—OH
CH_2OH
Sorbitol

HOH_2C O OH
HO OH
OH
(Glucopiranosa)
Glucosa

HOH_2C O
HO OH
OH
+ H_2O
Éter interno de sorbitol

Los grupos OH del sorbitol están unidos a cadenas de polioxietileno, formando los poliéteres, o están esterificados con un ácido graso. Debe entenderse que no hay una proporción definida de cadenas abiertas, de éteres cíclicos, de éteres POE, o de ésteres, como tampoco está definido el sitio de esterificación o eterificación; se trata de estructuras promedio. En la figura que sigue se indica las unidades de sorbitol como éteres internos piranósicos o furanósicos unidos a grupos de polioxietileno y a restos de ácidos grasos.

Hay un gran número de emulsificantes que son combinaciones de ácidos grasos con ácidos más pequeños con glicerina (glicéridos) o sorbitol (llamados genéricamente *ésteres de sorbitán*), inclusive ésteres de sacarosa y



No hay duda de que una buena emulsificación es vital para la manufactura de productos de pastelería (panes y tortas). Las grasas saturadas añadidas y los emulsificantes contribuyen a la formación de emulsiones estables, que permiten incorporar más líquidos y además retener la humedad dentro de la red, dando así un producto más suave que se mantiene fresco por más tiempo. Para las galletas, los emulsificantes no son necesarios, se trata de productos secos y en ellos las grasas actúan sólo como lubricantes que los mantienen suaves y se rompen con menor esfuerzo.

ácidos grasos (sucroglicéridos) que se emplean en variadas combinaciones a selección del usuario. Todos ellos son preferidos para productos de panadería y pastelería.

HO, CH_2OH, HO, OH, O

Éter interno de sorbitol
(*forma piranosa*)

Un polioxietileno — $H(OCH_2CH_2O)pO$ — O — CH_2OCOR — *Un ácido graso*

$H(OCH_2CH_2O)mO$ — $O(CH_2CH_2O)nH$

Un polioxietileno

Monoéster POE de sorbitol

OR, O, CH_2OH, RO, OR

R = Ácido graso, polioxietileno ó H

Ésteres de sorbitol-POE
(*forma furanosa*)

7. Los helados

Al disfrutar de un helado, es difícil detenerse a pensar cuánta tecnología hay involucrada en ese producto; solamente nos deleitamos con su fresco y cremoso dulzor. De hecho, se trata de suspensiones y emulsiones que pueden o no tener aire incorporado, es decir, pueden o no ser espumas. Pero hay diferentes clases de helados que están definidas por el tipo y proporción de los ingredientes y la incorporación o no de aire.

La presencia o ausencia de grasa define dos grandes clases: helados de crema y sorbetes.

Los *helados de crema*, como su nombre lo indica, tienen como base la leche y los varios tipos difieren en el contenido de grasas y sólidos totales. Corresponden a un sistema formado por una emulsión de grasa en agua, una suspensión de sólidos no grasos en agua, una solución de azúcar en

agua y una espuma: el aire es incorporado en esa mezcla durante el batido y congelación simultánea. En estos helados, el contenido de colorantes y saborizantes no debe exceder el 5% del volumen de la mezcla antes de batir. Durante el batido, se incorpora aire, se forma la espuma y el volumen aumenta hasta un 100% o más. Este aumento de volumen se conoce como *overrun* y su magnitud es una característica particular de cada tipo de helado.

Básicamente, hay dos variedades de helados de crema: los *duros,* que son endurecidos antes de servir, por ejemplo, helados de bola, de paleta o en empaques, y los *blandos*, servidos sin endurecer, son suaves y espumosos. En el helado de crema clásico duro, los huevos eran ingredientes indispensables (la lecitina ayudaba a estabilizar las emulsiones, la clara servía de aireante y la yema aportaba grasas y color), pero hoy día se sustituyen los huevos, parcial o totalmente, por grasas animales y vegetales. Las grasas están hasta un 20% en peso y de ellas el 70-80% de los ácidos grasos que las constituyen son saturados. El contenido de sólidos totales en las formulaciones está entre el 30-40%, el resto es agua. En el helado de crema suave, la proporción de sólidos totales, y especialmente de grasas, es menor (20-30% y 2-7%, respectivamente).

Las presentaciones comerciales varían, y generalmente se trata de recetas que incorporan otros ingredientes de sabor (trocitos de chocolate, jarabes de fruta, mermeladas, etc.) y están formulados entre el tipo duro y el blando.

A diferencia de los anteriores, los helados *fijos,* conocidos como *ice,* no tienen aire incorporado, son de base frutal y pertenecen al grupo de los sorbetes. Son equivalentes a los *politos*.

Los *sorbetes* son helados a base de agua, contienen jugos y pulpa de frutas y se diferencian de los helados de crema en el bajo contenido de grasa de leche, o no la contienen. Tienen mayor cantidad de ácidos de frutas, son más ácidos, comparados con los helados de crema, y como tienen un mayor contenido de azúcar, les da un punto de fusión más bajo y mejor calidad refrescante. La sensación en el paladar es mas áspera que los helados de crema. Un buen sorbete es aquel que combina un helado de crema blando con pulpas o jugos de fruta.

El helado es un producto de origen artesanal. Se dice que los primeros helados fueron creados por los antiguos romanos, quienes traían la nieve de los Alpes para preparar los postres de leche, nata y huevo, que

servían en las bacanales. La industria heladera comercial es relativamente reciente y va paralela al desarrollo de sistemas automáticos de aireado y refrigeración. Comercialmente, se emplean las "bases de helados", que son mezclas secas de los ingredientes básicos, a las cuales se añaden leche, agua, sabores y colores naturales o artificiales, que caracterizan los diferentes tipos. Los ingredientes básicos pueden resumirse como:

Grasa de la leche, refiriéndose a nata, mantequilla y sus variantes (crema plástica, aceite de mantequilla), el contenido debe limitarse por razones económicas, alto valor calórico y porque retarda la velocidad de espumado, ya que las partículas de grasa se localizan alrededor de las burbujas de aire durante el batido, dificultando su dispersión. Las preparaciones bajas en grasas utilizan como sustitutos almidones modificados, maltodextrinas, proteínas modificadas, etc. (ver capítulo III). En ocasiones, se emplean combinaciones especiales de grasas no lácteas (grasas vegetales). Estos sustitutos aportan sólidos totales y la sensación de cremosidad que imparten las grasas, y que debe ser restituida en las formulaciones de grasa reducida.

MSNF (***M****ilk* ***S****olid* ***N****on* ***F****at*), con estas siglas se denominan los sólidos de la leche descremada, cuya composición aproximada es 36-37% de proteínas, 55-65% de lactosa 7-8% de minerales y su función es la de aumentar la textura, el cuerpo, el sabor y ayudar al espumado. Su exceso puede producir sabores amargos o salados, ya que MSNF es básicamente suero de leche, además de una textura arenosa producto de la cristalización de la lactosa durante el enfriamiento.

Endulzantes son básicamente azúcar, aunque las preparaciones ligeras lo sustituyen por sucralosa, aspartame y otros edulcorantes artificiales. Las limitaciones que impone el uso de azúcar son la de bajar tanto la capacidad de espumado como la temperatura de congelación.

Sólidos totales son constitutivos de la leche, huevos, azúcar (y/o edulcorantes), colorantes, saborizantes, etc. El exceso de sólidos totales origina productos pegajosos y disminuye el efecto enfriador del helado.

Estabilizantes y emulsificantes que, como los saborizantes, forman parte de los sólidos totales. Los llamados *estabilizantes* son hidrocoloides que tienen capacidad de formar geles, con lo cual se logra una estructura más consistente, menos fría, que se mantiene cremosa durante la ingesta del producto. Se emplean carboximetilcelulosa (la más frecuente), carragenina (que estabiliza las estructuras, principalmente de los helados

lácteos, pero no puede utilizarse en sorbetes), alginatos y goma guar. La selección del(los) estabilizante(s) depende del tipo de helado y su composición, del grado de estabilización deseada (helados duros o blandos) y del proceso de elaboración, pues por seguridad, los helados deben ser pasteurizados y ello implica el uso de altas temperaturas antes del batido y congelación, con lo cual pueden perder su capacidad estabilizante. Los *emulsificantes* se acumulan en la interfase agua-grasa, permitiendo la estabilización de la emulsión, así como mejorar la calidad del espumado; producen un espuma más seca y una mejor textura. Los emulsificantes utilizados son mono y diglicéridos y polisorbatos en concentraciones del orden de 0,1-0,4%. Más recientemente, se recomiendan los ésteres de ácidos grasos y sacarosa y derivados de proteínas (Hyfoama®), que producen espumas estables, especialmente para helados bajos en grasas.

Referencias

1. D.H. Everet, ed., "Colloid science, a specialist periodical reports", The Chemical Society, Burlington House, London, UK, 1975.
2. G. Cutler y R.C. Davis, eds., "Detergency", Marcell Dekker, Inc., N.Y., 1972.
3. T.M. Taylor, P.M. Davidson, B.D. Bruce y J. Weiss, "Liposomal nanocapsules in food science and agriculture", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*., **45**, 1-19, 2005.
4. F. George, A. Pitkowski, T. Nicolai y D. Durand, "Stability of caseinate solutions in the presence of calcium", *Food Hydrocolloids,* **12**, 251–262, 2007.
5. Jun Yin y Ya-Pu Zhao, "Hybrid QM/MM simulation of the hydration phenomena of palmitoyl phosphatidyl choline headgroup", *Journal of Colloid and Interface Science,* **329**, 410-415, 2009.
6. "Emulsificantes", www.panera.com.pe/revistas/Rev6/rev06_31-33_ Boletin-AIB1.
7. A.C. Roudot, "Reología y análisis de la textura de los alimentos", Acribia, S.A., 2004, ISBN 8420010383.
8. O.R. Fennema, "Química de los alimentos", Acribia, S.A., Zaragoza, España, 1993.
9. D. Marcano, "Los helados. Una dulce tentación", *Rev. Soc. Venez. Quim*., **22**(3), 33, 1999.

Capítulo IX Otros constituyentes de los alimentos



1. Introducción

En este capítulo, se recogen otros constituyentes, naturales o añadidos, de los alimentos, están en proporción con respecto al resto, en bastante menor cuantía, pero no por ello son menos importantes, pues se trata de moléculas que mantienen inalterada la calidad de un producto. Se han agrupado en tres grandes lotes, tomando en cuenta su modo de acción dentro de los alimentos: antioxidantes, secuestrantes y conservantes.

2. Antioxidantes

El deterioro de los alimentos, bien sean procesados o naturales, se debe principalmente a desarrollos fermentativos que químicamente corresponden a oxidaciones de los componentes. Las oxidaciones también pueden tener origen térmico o lumínico, es decir, pueden producirse por acción del calor o la luz, y conducir a productos degradados o poliméricos según el caso. Otras alteraciones corresponden a la formación de productos del metabolismo propio de los microorganismos presentes en los alimentos, que alteran las propiedades organolépticas y, en ocasiones, incluyen la formación de toxinas.

Es frecuente observar que una papa o una manzana peladas se oscurecen al contacto con el aire. Este ennegrecimiento es el resultado de la oxidación de sustancias fenólicas presentes en esos vegetales, que al ser expuestas al oxígeno del aire se oxidan y la reacción es catalizada por una enzima, la fenol-oxidasa, que transforma los *fenoles* en *quinonas*. Las quinonas polimerizan y producen los compuestos coloreados, las *melaninas*, responsables del oscurecimiento. Las melaninas no tienen una estructura química única, se trata de mezclas constituidas por unidades poliméricas que varían de acuerdo a la estructura de las moléculas de quinonas, y por tanto de los fenoles presentes en el material sin oxidar.



La enzima fenol-oxidasa sólo se libera de las células vegetales cuando éstas son rotas, por ejemplo como resultado de cortes o golpes en el vegetal: una manzana presenta manchas oscuras en el sitio en que ha recibido un golpe.

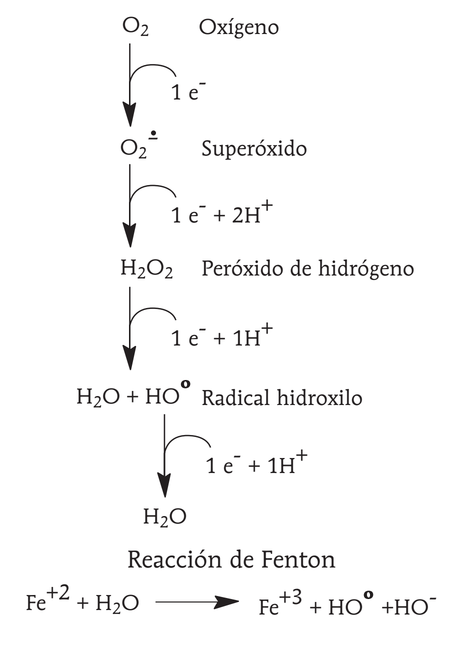
Para evitar la coloración que es resultado de la oxidación, es necesario inactivar la enzima, por ejemplo, impregnando el vegetal recién cortado con un ácido que retarda la reacción de la enzima, o más eficientemente con zumo de limón, que contiene vitamina C o *ácido ascórbico* que es un potente antioxidante.

El proceso de formación de quinonas ocurre en dos etapas (con el concurso de dos enzimas diferentes). En la primera, hay hidroxilación del compuesto fenólico y se transforma en un compuesto *orto-difenol*, y en la segunda etapa, éste último se oxida a una *orto-quinona*, que polimeriza.

Las reacciones de oxidación más importantes, desde el punto de vista nutricional, se producen en alimentos grasos: aceites, mantequilla, grasa animal, etc. Son reacciones de radicales libres en cadena, es decir, una vez iniciadas por el ataque del oxígeno, continúan acelerándose hasta la oxidación total de la sustancia sensible. Estas reacciones, en las cuales

intervienen radicales libres, son más importantes en compuestos altamente insaturados como son los aceites comestibles.

Etapas en la formación de especies oxigenadas reactivas: superóxido, peróxido y radical hidroxilo



Reacción de Fenton

$$Fe^{+2} + H_2O \longrightarrow Fe^{+3} + HO^{\circ} + HO^{-}$$

El ataque del oxígeno se produce a través de sus especies oxidantes muy reactivas, como son *superóxido, peróxido de hidrógeno* y *radical hidroxilo*. La secuencia de su formación se ilustra en la figura anterior. Los metales divalentes, como hierro y cobre, catalizan la formación del radical hidroxilo, y este proceso se conoce como *reacción de Fenton,* por ello es tradición recomendar el uso de cuchillos de plástico para evitar que las manzanas después de cortadas se ennegrezcan. Aun así, al tiempo se oscurecen si no se inactiva la enzima fenol-oxidasa.

Un aceite vegetal insaturado contiene triglicéridos, en los cuales las cadenas carbonadas de los ácidos grasos pueden presentar dobles enlaces que están sujetos al ataque del oxígeno, y esta reacción es acelerada por el calor. En ella se forma un primer radical: un peróxido que continúa el proceso oxidativo de varias maneras. Una de ellas es la rotura de la cadena de los ácidos grasos, con la formación consecuente de moléculas más pequeñas, responsables de los olores desagradables, y la otra es la elaboración de productos diméricos y poliméricos, por entrecruzamiento

de los radicales en las cadenas de ácidos grasos. En la figura siguiente se representa, esquemáticamente, las cadenas de los ácidos grasos en una molécula modelo de triglicérido con trazos continuos y se ilustran los dobles enlaces que sufren un primer ataque, con una especie oxidante, por ejemplo, con el radical superóxido, para dar origen a un producto donde las cadenas de ácidos grasos se han cruzado formando una red.



La formación de redes entre varias moléculas de triglicéridos origina las gomas (los productos poliméricos) típicas de los aceites recalentados.

O–O

CH_2OCO
CHOCO
CH_2OCO

O–O•

O

O

Otras especies

Se indicó que los radicales también pueden conducir a la formación de moléculas más pequeñas: ácidos, cetonas, aldehídos, alcoholes, entre otros, cuya naturaleza y abundancia dependen de la composición de los ácidos grasos. Por ejemplo, al ilustrar solamente una parte de la cadena

hipotética de ácido graso unida a un triglicérido, podemos tener varias vías para su descomposición, iniciada por el ataque del radical hidroxilo, $HO^{\bullet}$, algunas de las cuales se ilustran en la siguiente figura. Como la mayoría de las reacciones inducidas por radicales libres, éstas no son controlables.

$$-C=C-C=C-C=C- \xrightarrow{HO^{\bullet}} -C=C-C(OH)-\dot{C}-C=C-$$

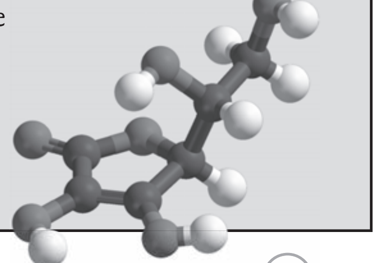
$$+H^{\bullet}: \quad -C=C-C(OH)-C(H)-C=C- \longrightarrow -C=C-C(H)=O \;+\; HOH_2C-C=C-$$

$$-H^{\bullet}: \quad -C=C-C(=O)-C-C=C- \longrightarrow -C=C-C(OH)=O \;+\; HOH_2C-C=C-$$

Aunque los radicales libres también pueden atacar enlaces simples C-C o C-H, los dobles enlaces C=C son más susceptibles y es evidente que tanto las polimerizaciones como las degradaciones son más frecuentes en triglicéridos cuyos ácidos grasos son insaturados, por ello es necesario protegerlos más de la oxidación que los análogos saturados, con el añadido de *antioxidantes.*

Las características de un aceite artesanal o de una grasa animal sin (o con pocos) tratamientos para su conservación, cambian con el tiempo; por ejemplo, la grasa se pone amarilla y tiene olor y sabor desagradables como consecuencia de la oxidación. La formación de radicales libres ocurre también a temperatura ambiente y, si bien en la naturaleza existen sustancias como el ácido ascórbico y los *tocoferoles* que retardan los procesos de oxidación, su concentración natural es pequeña, y por ello es necesario suplementar los alimentos con compuestos antioxidantes externos. Los antioxidantes actúan atrapando los radicales libres que se forman, tanto al inicio de la cadena de reacciones como en la propagación de las mismas; por tanto, *detienen la propagación de la cadena de oxidación*.

Con la captura de los radicales libres, el antioxidante produce compuestos no peligrosos y, paralelamente, se desactiva en la acción del antioxidante. Hay que considerar que, una vez iniciada la oxidación de una grasa, ésta no puede regenerarse por la adición de antioxidantes, por lo que estos aditivos deben ser añadidos previamente a cualquier uso.



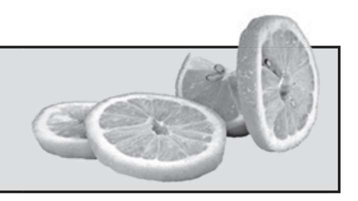
En los antioxidantes, los hay de origen natural y de origen netamente sintético. Dos ejemplos clásicos de los primeros son el ácido ascórbico y los tocoferoles, mientras que los segundos son derivados de la industria petroquímica. Los de origen natural pueden estar como tales en los vegetales o animales. De nuevo, su concentración en los alimentos es muy baja y, por otra parte, son sensibles a la descomposición durante ciertos procesamientos y almacenaje de la materia prima o de productos elaborados, por lo cual los suplementos empleados en la industria agroalimentaria son obtenidos artificialmente por medios químicos o fermentativos.

Algunas especias utilizadas en culinaria actúan como antioxidantes naturales, tal es el caso del romero y la salvia, que contienen compuestos fenólicos atrapadores de radiales libres, como lo es el *rosmanol*, presente en el romero. Por eso, los aceites de frituras condimentadas con romero retienen sus características por más tiempo.

Rosmanol
(un antioxidante del romero)

Los antioxidantes alimentarios son básicamente de dos tipos químicos: los ácidos, sus sales y ésteres, y los compuestos fenólicos, aunque algunos aminoácidos también pueden actuar como antioxidantes.

Los antioxidantes más comunes son ácido ascórbico (vitamina C, por esta razón se anuncian alimentos enriquecidos con vitamina C), sus sales de sodio o calcio, o sus ésteres (palmitato o estearato), que se hidrolizan fácilmente en el organismo hasta el ácido libre. Las sales y el ácido mismo son solubles en agua, pero los ésteres lo son en las grasas; por ello, son utilizados en la preservación de alimentos de base grasa, mientras que las sales se usan para repostería, refrescos, jugos de fruta y cerveza en los cuales, además de ejercer su función dentro de la masa líquida, están dirigidas a eliminar el oxígeno en el espacio vacío de los envases que los contienen.



Era costumbre, en la vieja culinaria, añadir jugo de limón o un limón cortado al aceite caliente usado en frituras para mantenerlo blanco y apropiado para un nuevo uso.

El ácido ascórbico actúa como oxidante y como reductor. Es esta última acción la que participa en el carácter antioxidante de la vitamina C. Un isómero del ácido ascórbico, que mantiene la capacidad antioxidante pero sin actividad de vitamina C, es el ácido eritórbico; ambos compuestos son obtenidos por fermentación de desechos azucareros.

HO OH, O, O, C, CH_2OH, OH H — $+ 2H$ / $+ O$ — O O, O, O, C, CH_2OH, OH H — HO OH, O, O, C, CH_2OH, OH H

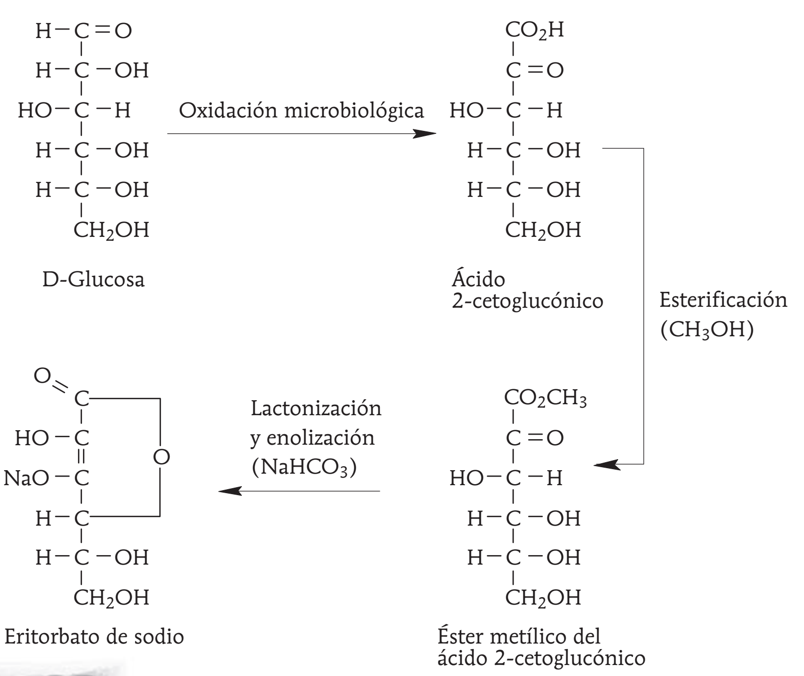
Ácido ascórbico forma reducida *(actúa como antioxidante)*

Ácido deshidroascórbico forma oxidada *(actúa como antioxidante)*

Ácido eritórbico

A pesar de la similitud estructural de los ácidos ascórbico y eritórbico, su síntesis ocurre de manera muy diferente. Por años, la preparación industrial del ácido ascórbico ha utilizado el proceso llamado de Reichstein, bastante complejo, que incluye cinco pasos, además de la bioconversión, mientras que el proceso para el ácido eritórbico, llamado también *isoascórbico,* es mucho más sencillo, como se ilustra en la figura de la siguiente página y más económico, por lo que es un fuerte competidor comercial del ácido ascórbico.

Otros productos de origen natural son los tocoferoles o *vitamina E*, de estructura fenólica. Los tocoferoles naturales abundan en las grasas vegetales sin refinar, especialmente en los aceites, y de éstos se obtienen como subproductos de la refinación, conocidos como “extractos ricos en tocoferoles”, de los cuales el 80% corresponde a gamma- y delta-tocoferol. También se obtienen por síntesis química. La actividad como vitamina E se debe fundamentalmente al isómero alfa, aunque la actividad antioxidante de este último es la más baja. El proceso de refinación de los aceites vegetales destruye parcialmente los tocoferoles, por lo que es necesario suplementar los aceites con antioxidantes.





El eritorbato de sodio es un antioxidante destinado principalmente a productos cárnicos, y se usa en combinación con ácidos ascórbico y cítrico y sus sales de sodio. Ayuda a restituir el color rojo de las carnes procesadas con nitrito de sodio.

Los polifenoles exhiben actividad antioxidante. Por ejemplo, los derivados del *ácido gálico*: galato de propilo, de octilo y de dodecilo se usan como antioxidantes desde los años cuarenta; el galato de propilo es algo soluble en agua y los restantes son solubles en productos grasos. Los más comunes son *terbutil hidroxianisol* (BHA), *diterbutilhidroxitolueno* (BHT), y *terbutil hidroquinona* (TBHQ), y todos son productos sintéticos.

Estos compuestos son más estables al calor que los antioxidantes naturales, por lo que se prefieren para la industria alimentaria, aunque tienen limitaciones legales referentes a las dosis y al tipo de alimentos al cual se añaden. Por ejemplo, no están permitidos para el aceite de oliva. Por otra parte, las trazas de metales, como hierro, producen coloraciones azules poco atractivas, por lo que tienen escasa aplicación para productos enlatados. En general, se usan en combinación con varios antioxidantes, incluyendo tocoferoles.

Fenol

$R = CH_3$: α-Tocoferol
R = H : γ-Tocoferol

BHA   BHT   TBHQ   Galato de propilo

La actividad de los fenoles sintéticos o de los tocoferoles se debe a su facilidad para formar radicales libres, con lo cual disminuye la disponibilidad de especies oxidantes. Además, por generar radicales estables, no sirven como propagadores de la reacción en cadena que da lugar a la oxidación de las grasas.

Si bien esta sección se dedicó a la importancia de evitar las oxidaciones de las grasas mediante el uso de antioxidantes, cabe decir que no todas las oxidaciones son perjudiciales; es más, a veces es necesario recurrir a oxidaciones para preservar el material. Un ejemplo de ello es la preparación del té negro que es un producto de oxidación de té verde.

El té verde contiene taninos, y sus monómeros los flavonoides, si bien actúan como antioxidantes, no son estables y es necesario desecar las hojas de té para su preservación. El té negro se obtiene a partir del té verde por fermentación (que en realidad es una oxidación, en la cual los fenoles se transforman en quinonas, como se indica en la página 286). Por otra parte, el té negro es bastante más estable y soporta condiciones más agresivas que el té verde, sin cambiar sus propiedades: mientras el té verde pierde su sabor al cabo de un año, el té negro lo retiene por varios años. En el té negro quedan flavonoides sin oxidar, por lo cual mantiene sus características antioxidantes.

Otro ejemplo familiar consiste en la oxidación de tioles para dar disulfuros (ver capítulo IV), la cual es de capital importancia para estabilizar la espuma que forman el almidón y las proteínas, y dar forma y mantener la red que se desarrolla cuando se “levanta” el pan o las tortas.

Hay varios oxidantes aceptados por las autoridades sanitarias: bromato de potasio, bromato de calcio, peróxido de calcio, yodato de potasio, yodato de calcio, todos con dosis máxima de uso permitida de 75 ppm, además el azodicarbonamida con dosis límite de 45 ppm y el ácido ascórbico* que no tiene restricciones de uso. Aunque todos actúan como oxidantes, su efecto se presenta en diferentes etapas de la elaboración del pan. El bromato de potasio y el de calcio son de efecto lento por tanto su acción se hace efectiva durante el horneado, pero los restantes son de efecto rápido, por lo que actúan durante el mezclado o en la etapa de reposo, cuando ocurre el levantamiento de la masa gracias a la acción de fermentación por la levadura, en la que se forma el dióxido de carbono que es retenido dentro de la red.

La tendencia es usar mezclas de estos oxidantes que puedan comenzar su acción en la formación de la red, mientras está en descanso la masa, y continuar durante el horneado, cuando, por la eliminación de agua que ocurre en la cocción, se obtiene un producto esponjoso, firme, de buen volumen, con la miga uniforme y la corteza suave. El exceso de oxidantes debe ser evitado, su efecto se manifiesta con huecos grandes en la miga, y corteza quebradiza. La sobreoxidación procura la formación de los puentes disulfuro antes de que se pueda formar la red almidón-proteína, lo que genera una masa dura no extensible que resiste la deformación durante el moldeo.

3. Secuestrantes de metales

Como se indicó antes, ciertos metales, como el hierro y el cobre, facilitan la oxidación, pero hay sustancias que actúan secuestrando esos metales, por lo cual se los considera de acción sinérgica con los antioxidantes, y se los denomina agentes *secuestrantes* o *quelantes*. Estas sustancias se caracterizan por tener una estructura química que puede acomodar los cationes metálicos, como por ejemplo, ácidos policarboxílicos (cítrico y tartárico) o hidroxiácidos (láctico) y sus sales de potasio, calcio, sodio, etc. También hay quelantes no ácidos, pero con centros negativos que pueden actuar como los aniones de los ácidos, es el caso del EDTA (*ácido etilendiamino tetracético*).

***** Hay que recordar que el ácido ascórbico está en equilibrio con el deshidroascórbico que es la especie que actúa como oxidante (ver página 291).

El EDTA no existe en la naturaleza, es un producto de síntesis química. La sal doble de sodio y potasio no tiene sabor y se elimina sin metabolizar por la orina. Se usa en la conservación de vegetales y productos de pescados y mariscos. Este compuesto tiene otras propiedades industriales: como quelante del calcio, evita la formación de depósitos de aguas duras, por lo que se emplea como "ablandador de agua"; en aplicaciones médicas, por ejemplo, en el tratamiento de isquemia, es utilizado para quelar el plomo que se encuentra en huesos; tiene la ventaja que opera óptimamente dentro de un estrecho margen de pH, en el cual están el de la sangre y de los líquidos tisulares.

$$(^{-}O_2CH_2C)(^{-}O_2CH_3C)NCH_2CH_3N(CH_2CO_2^{-})(CH_2CO_2^{-}) \xrightarrow{M^{+2}}$$

EDTA libre

EDTA acomplejado

M = Ca, Fe, Cu

Los ácidos policarboxílicos y sus sales son comercialmente utilizados en una doble función: como secuestrantes y como acidificantes en caramelos, gelatinas, bebidas, helados y productos lácteos. Los ácidos tartárico y cítrico se encuentran en forma natural en las frutas. Su producción industrial está mayormente basada en la fermentación de subproductos de la industria alimentaria (de lácteos, de frutas y azucarera).

En el proceso de fabricación del vino, el tartrato, ácido de potasio, conocido como bitartrato de potasio, o cremor tártaro, utilizado en leudantes químicos, precipita por su baja solubilidad y ésta es la fuente industrial, por excelencia, para su obtención.



El ácido láctico, uno de los dos primeros ácidos conocidos, descubierto por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele, y responsable del dolor muscular (agujetas) provocado por el ejercicio prolongado sin el entrenamiento adecuado y del rígor mortis, es de amplio uso industrial. Además de la alimentaria, se utiliza en cosmética como exfoliante y químico *anti-edad* para mejorar la textura y el tono de la piel, en la curtiembre de las pieles, y como mordiente en la industria de colorantes. Es un purgante ligero, acaricida, y materia prima para fabricación de biopolímeros.

El ácido cítrico, conocido desde la Edad Media, es el acidulante por excelencia de los alimentos y bebidas, e incluye otros usos menos comercialmente importantes: cosmética, productos de limpieza, limpiadores de metales, etc.

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ HO-CH \\ | \\ HO-CH \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

Ácido cítrico Ácido láctico Ácido tartárico

4. Preservantes y conservantes

El desarrollo de las técnicas de conservación surgió de la necesidad de guardar alimentos para épocas de escasez. La conservación tradicional de las carnes se hacía y se hace con sal. Para nadie es extraño el consumo de pescado salado o de cecinas. Sin embargo, la necesidad de conservar alimentos elaborados, diferentes a las carnes crudas, ha llevado al desarrollo de tecnologías físicas y al empleo de aditivos químicos con la finalidad de alcanzar productos más duraderos, sin alterar, o alterando poco, su valor nutritivo.

Entre los métodos físicos, se cuenta con la esterilización mediante calor, como vía tradicional, que incluye la pasteurización y el proceso UHT (***U****ltra* ***H****igh* ***T****emperature*) especialmente para la leche; el empleo de bajas temperaturas (refrigeración y congelación), así como la deshidratación y la irradiación. Este último método no es aceptado en todos los países.

La salazón, el ahumado, el escabeche y el curado, junto con el empleo de aditivos, corresponden a métodos químicos; en todos ellos se añaden sustancias, conocidas como *aditivos de conservación,* que a veces tienen funciones adicionales a la de preservar o detener el desarrollo de mohos, hongos o bacterias, que son las principales causas del deterioro.

El crecimiento de mohos, hongos y bacterias necesita del concurso del agua: en un medio escaso en agua, no hay desarrollo de los microorganismos. Tanto el ahumado, como la salazón tienden a desecar los alimentos. En el primero, la temperatura necesaria para la producción del humo provoca una cierta deshidratación, pero en la salazón, ocurre un proceso de *ósmosis,* en el cual el agua del citoplasma celular atraviesa la

membrana celular hacia el exterior de la célula, en un intento de equilibrar la concentración de iones (cloruro y sodio) en ambos medios, intra y extracelular, provocando una deshidratación parcial de las células.

La salazón se aplica a las carnes de cerdo, principalmente: el jamón, el lomo embuchado, cecinas y otros productos cárnicos. Los pescados también son conservados por este método, el cazón salado es el ejemplo local, pero hay muchos otros: el bacalao salado es emblemático.

La salazón es también empleada para la conservación de ciertos frutos, como las aceitunas. Hay varias maneras de conservar aceitunas; una de ellas es la desecación al sol, con o sin sal añadida, esto provoca además la expulsión de un glicósido amargo, presente en las aceitunas, la *oleuperina*, que tiene actividad antioxidante gracias al fragmento orto-difenol de su molécula. La oleuperina es también eliminada del fruto cuando las aceitunas partidas son conservadas en agua con sal y aliños.

El "endulzado" de las aceitunas se logra mediante el tratamiento con álcali, técnica conocida desde tiempos remotos, que produce la hidrólisis de los ésteres en la molécula de oleuperina, además de solubilizar el fragmento fenólico, con la consecuente eliminación del sabor amargo. Como se puede apreciar a partir de su estructura, la oleuperina es soluble en agua gracias a la unidad de azúcar.



Porción orto-difenol

Azúcar

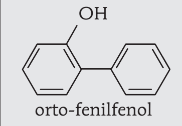
Éster

Hidrólisis

+ CH_3OH

Oleuperina

Algunos alimentos tienen defensa natural contra el ataque de microorganismos, como en el caso de la estabilidad del yogur comparada con la de la leche con que se fabrica, gracias a la alta concentración de ácido láctico. El ácido láctico, además de actuar como conservante, le imprime el sabor ácido característico al yogur.



orto-fenilfenol

Los conservantes se añaden generalmente a los alimentos elaborados, sin embargo algunos son aplicados externamente, por ejemplo, el orto-fenilfenol que se coloca sobre la cáscara de cítricos para evitar el crecimiento de mohos.

El empleo de estos aditivos calificados como conservantes no es para enmascarar condiciones deficientes de manipulación sanitaria, ni para engañar con respecto a la frescura del alimento. Considerando que los conservantes no matan a los microorganismos, sino que retardan su proliferación, para que sean eficientes, el alimento al cual se añaden debe estar en buen estado. Las condiciones de uso están reglamentadas en todos los países del mundo, tanto con relación al tipo de alimento al cual están destinados, como a sus dosis.

Vamos a indicar algunos conservantes empleados regularmente para el control de microorganismos en alimentos elaborados y que deben aparecer, por ley, en las etiquetas de los envases. Entre ellos, hay un grupo de compuestos ácidos, cuya función es la de disminuir el pH, con lo cual se inhibe la reproducción de los microorganismos; es el caso de los ácidos mencionados en la página 296. Cuando la concentración natural de estos compuestos no alcanza los niveles necesarios para el mantenimiento, deben ser suplementados con aditivos sintéticos. Entre los de mayor uso tenemos:

Ácido sórbico y sorbatos. El ácido sórbico ocurre naturalmente en algunos vegetales. El ácido y sus sales evitan el desarrollo de levaduras y mohos, pero son menos eficaces contra bacterias. Su uso está muy generalizado, pero se prefiere aplicarlo principalmente a productos de panadería y pastelería, así como en bebidas refrescantes.

Ácido benzoico y sus sales. En Francia, es el conservante más difundido, a pesar de que, en varios países europeos, está prohibido su uso o se restringe su añadido a ciertos alimentos, como las conservas de pescados. Se emplea en productos cárnicos y lácteos. El ácido benzoico, contrario a la propaganda negativa, no se acumula en el organismo en individuos saludables.

Parabenos. Es una familia de derivados, ésteres o sales de sodio, del ácido parahidroxibenzoico; son especialmente útiles para el control de mohos; su ventaja principal consiste en que son activos a pH neutro. Los ésteres son poco solubles en agua y se emplean en rellenos de pastelerías y jaleas. Los parabenos tienen amplia utilización en productos cosméticos. En personas sensibles, causan dermatitis, inflamación y prurito.

Derivados de ácido sulfuroso. El anhídrido sulfuroso es uno de los conservantes de mayor tradición. En la antigua Roma, se usaba (quemando azufre) para la desinfección de bodegas, y ha pasado por varias normas de uso desde hace siglos; actualmente, la restricción mayor surge de su capacidad de destruir la vitamina B1. Se utiliza como conservante de mostaza y derivados de frutas. Es específico en la industria vinícola y se emplea en concentración de 500 ppm. Los sulfitos (sales del ácido sulfuroso) son solubles en agua y, al disolverse, además de sulfito, se forman bisulfitos, de acuerdo al pH del medio. Estos derivados tienen varias acciones que acompañan a la antimicrobiana. Por ser potentes reductores, inhiben la síntesis de quinonas, por lo que se usan para mantener las manzanas o papas peladas sin que se oscurezcan. Esta propiedad reductora también inhibe la reacción de Maillard*.

CO_2X (anillo bencénico)

X = H Ácido benzoico
X = Na Benzoato de sodio

$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCO_2X$

X = H Ácido sórbico
X = Na Sorbato de sodio

CO_2X (anillo bencénico) OH

Parabenos

X = H Ácido hidroxibenzoico
X = Na p-Hidroxibenzoato de sodio
X = C_2H_5 p-Hidroxibenzoato de etilo

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

SO_2: Dióxido de azufre

H_2SO_3 Ácido sulfuroso
$NaHSO_3$ Bisulfito de sodio
Na_2SO_3 Sulfito de sodio

Los derivados de ácido sulfuroso, por ser reductores actúan como antioxidantes. En individuos sensibles pueden ocasionar constricciones bronquiales.

Ácido propiónico. Es un ácido de bajo peso molecular, $C_3H_6O_2$, efectivo contra mohos y principalmente destinado a productos de panadería. Por tener un olor pungente parecido al del vinagre (ácido acético), se emplea preferentemente bajo las formas de sales de sodio y

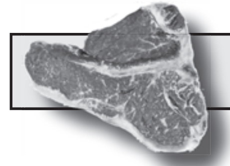
* Los sulfitos reducen el grupo carbonilo de los azúcares a alcoholes; por tanto, no ocurre la reacción inicial de la secuencia del pardeamiento de Maillard (ver capítulo II) que consiste en el acoplamiento de los aldehídos o cetonas con aminas para formar las bases de Schiff.

potasio, que no tienen olor. Otra aplicación es la impregnación exterior de ciertos quesos del tipo Emmental. Algunos quesos contienen naturalmente el ácido propiónico que les da el aroma característico. Se emplea en quesos fundidos y es así como el ácido propiónico, al igual que otras sustancias, tiene además de la preservante, acción saborizante.

Anhídrido carbónico, CO_2. Aparte de conferir el sabor ácido y la sensación chispeante de las bebidas carbonatadas, tiene acción conservante al desplazar el oxígeno de envases cerrados, evitando los procesos oxidativos.

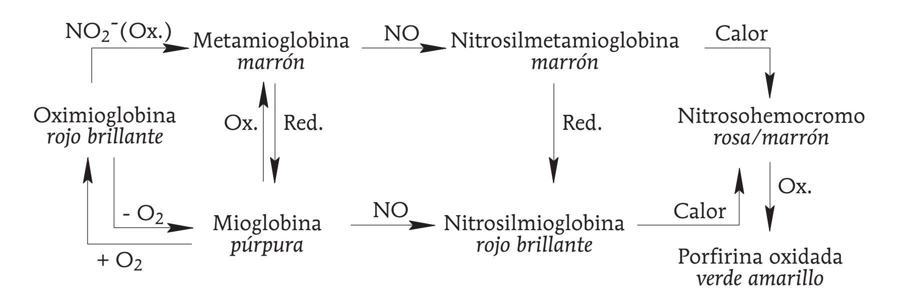
Nitritos y nitratos. El salitre (nitrato de potasio) se ha usado desde la Antigüedad en el curado de los productos cárnicos, con el cual se persigue conservar la carne mejorando su sabor y aspecto, por ello se emplean especias y sal junto con el salitre, además de ácido ascórbico, fosfatos, azúcar y otros agentes. Con el curado se desarrollan los colores rosados característicos de las carnes conservadas, a través de la formación de la *nitrosilmioglobina* que se produce al reaccionar la mioglobina con el óxido nitroso, proveniente de la descomposición del ácido nitroso, que a su vez se forma a partir de los nitritos y nitratos añadidos.

La nitrosilmioglobina es de color rojo intenso, pero al calentar la carne a temperaturas mayores de 60 ºC, este pigmento de descompone y se convierte en *nitrosilhemocromo*, de color rosado; por eso, las salchichas y jamones cocidos presentan este color. En el curado, se añade el eritorbato de sodio como agente reductor que, por una parte, reduce los nitratos a nitritos, lo que aumenta la concentración de NO y, por otra, reduce la nitrosilmetamioglobina a nitrosilmioglobina, que finalmente se transforma en nitrosilhemocromo.



Los colores verdosos que aparecen en carnes conservadas son, en general, producto del exceso de nitritos.

Los nitratos se encuentran naturalmente en algunos vegetales, como espinacas, remolacha y acelgas, en los cuales son, en parte, responsables de su sabor a tierra. A veces, su concentración puede llegar hasta dos gramos por kilo (cuatro veces más que la cantidad máxima utilizada como aditivo), pero los nitritos se encuentran en concentraciones mucho menores. Las cantidades máximas permitidas son 500 y 125 ppm para nitratos y nitritos, respectivamente.



Los nitratos, y más los nitritos, presentan incuestionables riesgos. Los nitritos son tóxicos, ya que el ion nitrito se une a la hemoglobina para formar metahemoglobina, un compuesto que no es capaz de transportar oxígeno. Otro riesgo es la formación de nitrosaminas, agentes altamente cancerígenos; el riesgo se limita a los alimentos con cocción prolongada y ricos en aminas secundarias. Por su parte, y aunque con menor frecuencia, los nitratos pueden ser reducidos a nitritos por vía enzimática y continuar la cadena de formación de nitrosaminas.

$$NaNO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + NaOH$$

Nitrito de sodio — Ácido nitroso

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons H_2N_2O_4 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_3$$

$$-\overset{|}{\underset{H}{N}}: + O{=}N{-}O{-}N{=}O \longrightarrow -\overset{+}{\underset{H}{N}}{-}\overset{O^-}{N}{-}O{-}N{=}O \longrightarrow -\overset{+}{\underset{H}{N}}{-}N{=}O + NO_2^-$$

Amina secundaria — Sal de nitrosonio

$$-\overset{+}{\underset{H}{N}}{-}N{=}O \xrightarrow{B^-} -N{-}N{=}O + BH$$

N-nitrosamina

A pesar de los riesgos que implica el uso de nitritos y nitratos, los organismos reguladores de todos los países aceptan su uso, ya que son potentísimos inhibidores del crecimiento de la bacteria *Clostridium botulinum*, causante del botulismo (ver capítulo X).

Antibióticos. Hay una variedad bastante grande de antibióticos destinados a la conservación de alimentos. La *pimaricina* y la *nisina* son ejemplos frecuentes. La pimaricina es un compuesto de fórmula molecular $C_{33}\ H_{47}NO_{13}$, utilizada en cobertura de quesos y carnes curadas, para evitar el ataque de mohos. La nisina es un péptido producido por microorganismos, como el *Lactoccocus lacti*, presentes en la leche fresca

de forma natural. En la fabricación de productos lácteos representa un conservante natural.

La nisina forma parte de una nueva propuesta para conservantes conocidas como *bacteriocinas.* Éstos son compuestos generados por bacterias no tóxicas, pero con actividad antibacteriana frente a ciertos patógenos. Las bacteriocinas de bacterias lácticas son un grupo heterogéneo constituido mayoritariamente por péptidos de pequeño tamaño.

Debido a su naturaleza peptídica, las bacteriocinas pueden ser degradadas por enzimas digestivas, resultando, de esta manera, inocuas para el hombre y su microbiótica intestinal. Son resistentes a tratamientos térmicos y, gracias a su pequeño tamaño, pueden difundirse con relativa facilidad en los alimentos. Las bacteriocinas actúan sobre los patógenos procurando la formación de poros en la membrana citoplasmática, lo cual interfiere con su acción patógena.

Hasta ahora, sólo se ha explotado *Lactobacilos* (bacterias lácteas) como productoras de estos compuestos, que además son muy específicos en su actividad, por lo que se precisa de mayores estudios para lograr un inventario de bacteriocinas utilizables como sustitutos de preservantes químicos, y por ello se conocen como *biopreservantes.* La biopreservación con bacterias lácticas ha dado excelentes resultados en la protección de pastos guinea ensilados.

El uso de bacteriocinas de bacterias lácticas en alimentos tiene una serie de limitaciones relativas a su reducido espectro de inhibición y su falta de eficacia frente a bacterias Gram-negativas, que presentan una cubierta externa de lipopolisacáridos resistentes, junto con la posible aparición de cepas resistentes a las bacteriocinas. Entre las soluciones planteadas para atenuar estas limitaciones, se encuentra la aplicación de tratamientos mixtos de varias bacteriocinas, o combinadas con tratamientos físicos (congelación, altas temperaturas, etc.) o el añadido de conservantes, por ejemplo, en conjunto con agentes quelantes como EDTA, oxietilenonitrilo, ácido tetra-acético, citrato, lactato y algunos fosfatos, tanto como aditivos o aun en cubiertas de películas plásticas impregnadas con bacteriocinas y agentes quelantes, en contacto directo con el alimento.

Las bacterias lácteas producen además otros preservantes: agua oxigenada, ácido láctico, ácido acético, diacetilo y reuterina, este último producto de la deshidratación del glicerol (que proviene de la hidrólisis

de los triglicéridos) es particularmente eficiente contra *Clostridium, Salmonella, Listeria y Escherichia.*

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CO_2H$$

Ácido láctico

$$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

Diacetilo

$$\begin{array}{l} CH_2OCOCH_2\sim \\ | \\ CHOCOCH_2\sim \\ | \\ CH_2OCOCH_2\sim \end{array} \xrightarrow{\textit{Hidrólisis}} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Triglicérido — Glicerol — Reuterina

El *agua oxigenada* se usa como agente bactericida en algunos productos, como la leche o derivados del pescado, para el proceso conocido como *pasteurización en frío*. Como se descompone rápidamente no llega ingerirse como tal, sin embargo puede alterar el color y destruir algunas vitaminas (el agua oxigenada es oxidante). Iguales características oxidantes posee el perborato de sodio que, en agua, produce agua oxigenada; el cloro y el óxido de etileno, el último muy tóxico y reservado para desinfección de equipos empaquetadores, y ocasionalmente de frutas para la exportación y de algunas especias.

5. Fosfatos

El fósforo es un elemento fundamental para los seres vivos. Como sales fosfatos, entra en la composición de huesos y dientes; como iones fosfato participa en el transporte de energía, en la formación de metabolitos, en procesos degradativos y en el sostenimiento de la presión osmótica intracelular.

El ácido fosfórico y sus sales son sustancias inorgánicas que se encuentran presentes, en mayor o menor proporción, en todos los alimentos tanto de consumo directo, como procesados. Las sales sódicas y potásicas como aditivos tienen varias funciones. Se utilizan como estabilizantes, especialmente para productos cárnicos, ya que al interaccionar con las proteínas, disminuyen la pérdida de agua manteniendo la humedad del producto. Su utilización está regulada, por cuanto el exceso de fosfatos procura la retención de una cantidad apreciable de agua, que corresponde a una acción fraudulenta para aparentar frescura o dar volumen mayor. Por esta razón, se prohíbe su uso en carnes frescas.

El sabor astringente de ciertos jamones cocidos proviene del uso de un exceso de fosfatos, que contienen uno o dos cationes (por ejemplo, fosfato monosódico o fosfato disódico) y por esta razón son compuestos acidulantes. Esta propiedad tiene su principal aplicación, junto con el ácido fosfórico, como acidificante de refrescos.

Sus propiedades antiapelmazantes, consecuencia de su capacidad para retener agua, y la acidez de las sales monobásicas (por ejemplo fosfato monosódico, monopotásico, monocálcico) se aprovechan para las *levaduras químicas* (polvos de hornear) que, además de incluir almidón como medio dispersante, contienen un productor de CO_2 (carbonato o bicarbonato de sodio o potasio) y un agente acidificante (sales de ácido fosfórico, cítrico tartárico: el crémor tártaro es un componente tradicional de las levaduras químicas) que, al reaccionar con carbonato o bicarbonato, producen CO_2, y este gas "levanta" la masa; por ello, a estas sales se las denomina *gasificantes*.

PO_4H_3 Ácido fosfórico

PO_4H_2Na	Fosfato monosódico
PO_4HNa_2	Fosfato disódico
PO_4Na_3	Fosfato trisódico

Ortofosfatos de sodio

Polvos de hornear

$$NaHCO_3 + NaH_2PO_4 \longrightarrow H_2CO_3 + Na_2HPO_4$$

$$H_2CO_3 \downarrow CO_2 + H_2O$$

En la industria quesera, los fosfatos se usan como emulsificantes de las proteínas, por ello se emplean en la manufactura de quesos fundidos. La capacidad de los fosfatos para intercambiar iones sodio y potasio con el calcio de la caseína, hace que la hebras de ésta se estiren y permiten un mejor acomodo de los glóbulos de grasa, lo que aumenta la estabilidad de la emulsión grasa-agua y la suavidad y humedad de los quesos.

Los fosfatos de magnesio se utilizan como antiaglutinantes de la leche en polvo, actúan secuestrando metales, por lo que se les ha acusado de disminuir la absorción del calcio, hierro, magnesio y otros metales esenciales.

Los ortofosfatos son los más sencillos; los polifosfatos (di y trifosfato) contienen varias unidades de orto y metafosfatos; son polímeros sin composición definida, y también se usan para favorecer la retención

de agua. Se transforman en ortofosfatos por hidrólisis, bien sea durante la cocción del alimento que los contiene o durante la digestión.

Referencias

1. L. Gavard, P.J. Sicard y P. Warine, "Sodiun erythobate: A new antioxidant in Europe", *Internacional Food ingredients*", Nº 4, 51-53, 1995.
2. "Review of the technological efficacy of some antioxidants as synergists", *FAO/WHO Food Additives Series,* Nº 3, 1973.
3. T. Furia, "CRC Handobook of food additives", CRC Publ., Boca Raton, 1980.

Capítulo X Las sustancias tóxicas en los alimentos



1. Introducción

Los alimentos son el sustento de la vida; pero puede suceder que la ingesta de alguno cause reacciones adversas en individuos que normalmente no presentan sensibilidad o alergia hacia aquél, y ello se atribuye a la presencia de sustancias tóxicas. Es así como la preparación y conservación de los alimentos es tema fundamental, tanto a nivel doméstico como industrial.

Hay literalmente cientos de toxinas presentes en los alimentos mismos, sin embargo, solamente algunas causan brotes epidémicos (por ejemplo, las toxinas en los mariscos) o revisten importancia para la salud pública (como las toxinas producidas por hongos). Por otra parte, los alimentos pueden contener sustancias tóxicas que forman parte de su composición natural. Ciertos vegetales biosintetizan productos tóxicos para utilizarlos como mecanismos de defensa contra los depredadores. Adicionalmente, los alimentos naturales o manufacturados por el hombre pueden contener restos de pesticidas, aplicados durante el cultivo y que no fueron apropiadamente eliminados del producto agrícola con anterioridad a la preparación o al consumo directo de la vianda; y en los alimentos

elaborados, el añadido intencional de ciertos aditivos de dudosa seguridad es otra causa de intoxicaciones.

Resumiendo, se puede inferir que la presencia de sustancias tóxicas en lo que ingerimos puede tener cuatro orígenes principales: fuentes naturales, aditivos intencionales, aditivos accidentales y compuestos generados durante la elaboración y almacenaje del alimento. En este capítulo haremos énfasis en las sustancias tóxicas propias de las fuentes naturales.

Si nos referimos a las fuentes naturales, las intoxicaciones pueden surgir de la confusión de especies tóxicas con inocuas, como en el caso de ciertos hongos: el hongo *Agaricus* (el *champiñón de París*) es comestible y morfológicamente muy parecido, para el lego, a *Amanita phalloide* y *Amanita verna,* que son hongos de reconocida toxicidad. Otro motivo frecuente es que un determinado compuesto tóxico esté presente a una concentración mayor a la normal; *no hay que olvidar que en individuos sanos la toxicidad depende de la concentración*. Este mismo principio vale para la toxicidad causada por los aditivos intencionales, que son añadidos para preservar o mejorar la apariencia o el gusto de los alimentos preparados. Los pesticidas residuales se incluyen dentro de los aditivos accidentales, así como los compuestos tóxicos generados por la contaminación con hongos o bacterias. La descomposición de ciertos ingredientes, suscitada por las técnicas o las deficiencias en la producción y almacenamiento del alimento, están en la última categoría.

En esta sección consideraremos los dos tipos más comunes de toxinas agrupadas de acuerdo a su origen:

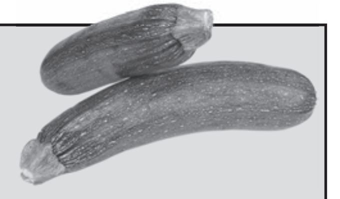
1. Toxinas como componentes naturales de vegetales y animales de consumo directo.
2. Toxinas generadas por infección de los alimentos con hongos, bacterias, algas.

2. Toxinas naturales de origen vegetal

La presencia de sustancias tóxicas en vegetales comestibles puede ser el producto del metabolismo de la planta o pueden haber sido generadas en situación de estrés del vegetal. Son innumerables los compuestos que resultan tóxicos, pero es posible que esta toxicidad surja de una ingestión puntual o por acumulación del tóxico por ingesta continua. Por supuesto,

la toxicidad de las diferentes sustancias depende no sólo de la dosis ingerida, sino también de factores predisponentes o agravantes en el individuo, como la edad, estado de salud y factores genéticos. Los vegetales más comunes pueden biosintetizar sustancias que, al acumularlas, la concentración alcanzada es dañina para el consumidor.

Los calabacines acumulan cucurbitacinas, compuestos amargos de la familia de los triterpenos, que provocan diarreas y vómitos. De aquí vale la pena no recomendar el consumo de calabacines amargos, ya que indican una posible concentración elevada de cucurbitacinas.



Cucurbitacina-E

La clasificación de las toxinas vegetales de acuerdo a sus efectos puede resultar complicada; sin embargo, en una categorización gruesa, podemos incluir a las hemaglutininas y los glucósidos pirimidínicos entre las *hematotóxicas*, que alteran de alguna manera el sistema circulatorio; y los principios cianogénicos y las aminas biógenas, entre las *neurotoxinas* que alteran el sistema nervioso. De las últimas hay una variada representación de estructuras químicas.

2.1. Hemaglutininas

Se conoce con este nombre compuestos capaces de provocar la aglutinación de los eritrocitos, porque se unen a las glicoproteínas de las membranas celulares. Son de naturaleza proteica y se presentan tanto en animales como en vegetales. Consideraremos las *lectinas* de origen vegetal o *fitohematoglutininas*. La primera lectina (muy tóxica) fue aislada de las semillas de ricino a finales del siglo XIX. Aunque las lectinas existen prácticamente en todos los cereales y leguminosas, las más importantes se encuentran en las habas. La estructura de la mayoría de las lectinas no es del todo conocida, aunque se sabe que son oligosacáridos que tienen porciones de péptidos unidos a los azúcares.

Cuando se ingiere una leguminosa con fitohemaglutininas, éstas se unen a las membranas de las células del tubo digestivo, provocando rápidamente náuseas y vómitos. Las caraotas rojas parecen ser las que tienen mayor concentración de lectinas. Las lectinas son altamente tóxicas, sin embargo se desnaturalizan por calentamiento, así que la cocción apropiada de los granos previene las intoxicaciones causadas por estos compuestos.



Una lectina de particular importancia es la concanavalina, aislada de *Canavalia ensiformis* o haba de burro; sus propiedades son utilizadas para la identificación de glicoproteínas y oligosacáridos, por lo cual tiene utilidad en la determinación de grupos sanguíneos.

2.2. Glucósidos pirimidínicos

Son otros componentes tóxicos de las leguminosas, especialmente de las habas (*Vicia faba*); pueden causar anemia hemolítica, conocida como *favismo,* cuyos síntomas clínicos, que aparecen uno o dos días después de la ingesta, son trastornos gastrointestinales, calambres musculares, sangre en la orina, seguidos de supresión de la secreción urinaria. Esta dolencia está relacionada con la deficiencia de la glucosa-6-fosfatodeshidrogenasa (G6PD) en los eritrocitos, y es frecuente en los pobladores de países del Mediterráneo*.

Los compuestos responsables del favismo son derivados pirimidínicos: la divicina y el isouramilo. En las habas, la divicina y el isouramilo están como glucósidos (la vicina y la convicina, respectivamente), pero éstos son hidrolizados por acción de la glucosidasa en el intestino o en la semilla misma a través del metabolismo vegetal. Como en el caso de las lectinas, se inactivan por calentamiento prolongado.

* La falta de actividad enzimática de G6PD hace que el glutatión (un tripéptido formado por ácido glutámico, cisteína y glicina) reducido se encuentre a niveles patológicamente bajos y la molécula de hemoglobina se entrelaza con otras, formando agregados asociados a la hemólisis.

OH, O–glucosa, N, HO, N, NH_2 → OH, O–H, N, HO, N, NH_2 + Glucosa

Convicina Isouramilo

OH, O–glucosa, N, H_2N, N, NH_2 → OH, O–H, N, H_2N, N, NH_2 + Glucosa

Vicina Divicina

2.3. Principios cianogénicos

Son denominados así porque liberan ácido cianhídrico (HCN) al hidrolizarse. Son derivados de cianohidrinas. En la mayoría de las plantas, el oxígeno está unido a un azúcar y se les conoce como *glicósidos cianogénicos*; pero si el oxígeno se une a un ácido graso se conocen como *cianolípidos* y estos últimos son frecuentes en semillas de oleaginosas. Se estima que hay más de cien especies, la mayoría comestibles, que contienen estos principios cianogénicos. El material biológico que los incluye, al ser macerado o dañado, puede liberar ácido cianhídrico por acción enzimática.

Glicósidos cianogénicos más frecuentes

R_1, R_2, C, O–azúcar, C≡N

R_1	R_2	Azúcar	Nombre
H	C_6H_5	Glucosa	Prunasina
H	C_6H_5	Gentobiosa	Amigdalina
CH_3	CH_3	Glucosa	Linamarina

Los principios cianogénicos varían en el tipo de azúcar o de ácido graso, unidos al oxígeno y en las cadenas carbonadas R_1 y R_2; en la figura anterior, se ilustran los glicósidos cianogénicos más frecuentes. Por ejemplo, en la prunasina, que se encuentra en las semillas de duraznos, de ciruelas y de otras especies de la familia botánica Rosaceae, los grupos R_1 y R_2 son un grupo fenilo y un hidrógeno, y el azúcar es la glucosa. El azúcar de la amigdalina, el glicósido de las almendras, es la gentobiosa (un disacárido formado por dos moléculas de glucosa). En el organismo, la amigdalina pierde la unidad de glucosa terminal y se transforma en prunasina que, a su vez, pierde la segunda unidad de glucosa y origina el mandelonitrilo, el

cual se descompone en ácido cianhídrico y benzaldehído. Este último es responsable del olor de las almendras amargas y de ahí que su percepción alerta al consumidor, ya que está asociado a la formación del ácido cianhídrico.

(Gentobiosa)
Amigdalina
Glucosidasa
H_2O
Prunasina + Glucosa
H_2O
Glucosidasa
Mandelonitrilo + Glucosa
H_2O
HCN + Benzaldehído
Ácido cianhídrico

En la descomposición de los principios cianogénicos, interviene la β-glucosidasa que libera las unidades de glucosa.

Otro análogo frecuente es la linamarina, el principio amargo de la yuca. La diferencia entre yuca amarga y dulce está en el contenido de este compuesto.



Los glicósidos cianogénicos son solubles en agua y se decomponen por calentamiento, generando ácido cianhídrico; de ahí que, en la antigua culinaria, se recomendaba hervir la yuca en olla destapada, y ello se debe a que el HCN que se forma durante la cocedura, sale al medio y se evita que sea reabsorbido por el tubérculo en cocción. Por otra parte, la harina de yuca destinada a la preparación del casabe tiene que ser lavada antes de tender las tortas, y si aún contiene algo de linamarina intacta, ésta se descompone por el calor durante el tostado del casabe.

$$\underset{\text{Linamarina (un glucósido)}}{(CH_3)_2C(O\text{–glucosa})C\equiv N} \xrightarrow[\textit{Glucosidasa}]{H_2O} \text{Glucosa} + \underset{\text{Dimetil cianhidrina}}{(CH_3)_2C(OH)C\equiv N}$$

$$\underset{\text{Dimetil cianhidrina}}{(CH_3)_2C(OH)C\equiv N} \longrightarrow \underset{\text{Ácido cianhídrico}}{HCN} + \underset{\text{Acetona}}{(CH_3)_2C=O}$$

El ácido cianhídrico, responsable de la toxicidad, se une al hierro de la citocromo-oxidasa de la cadena respiratoria, interfiriendo con la respiración celular. La dosis letal es de 0,3 a 0,5 mg/k de peso corporal y la intoxicación se presenta con parálisis muscular y confusión mental, la muerte sobreviene por paro respiratorio.

2.4. Otros compuestos tóxicos en vegetales comestibles

Como se indicara antes, la presencia de sustancias que pueden causar daños al organismo y que son endógenas de los alimentos mismos, lo hacen sólo cuando alcanzan concentraciones de toxicidad y en ausencia de factores externos; esto depende del metabolismo de la fuente, como por ejemplo, la fase del desarrollo de un vegetal, o su maduración. Un ejemplo típico son los *alcaloides esteroidales* presentes en los brotes de papa y en las papas aún verdes. De estos alcaloides, el más abundante es la solanina, cuya concentración tóxica corresponde a cantidades mayores a los 40 mg por 100 g de vegetal. Pero no hay que alarmarse pues, en las papas maduras y en buen estado, su concentración disminuye drásticamente; es más, por ser la solanina un compuesto hidrosoluble (el fragmento de carbohidrato hace que la molécula sea soluble en agua), al cocinar las papas en agua, gran parte del alcaloide pasa al líquido de cocción. Los efectos tóxicos se caracterizan por vómitos, calambres y perturbación mental.

En el siglo pasado, una célebre polémica se desató entre el químico Vicente Marcano (arriba) y el botánico Adolfo Ernst (abajo), acerca del uso de las papas como sustitutos del trigo para hacer pan.
El segundo argumentaba que el almidón de las papas era tan bueno como el del trigo, a lo cual Marcano respondía acerca del peligro que podría presentarse por el posible uso de papas ya fermentadas o verdes y su alta concentración de solanina.

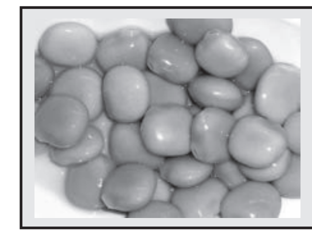
H_3C H_3C H_3C N CH_3 azúcar–O

Solanina

Moléculas mucho más sencillas son algunos aminoácidos no esenciales: por ejemplo, el ácido oxalildiaminopropiónico, causante de *latirismo*, enfermedad típica de países de escasos recursos, en cuya dieta abunda la almorta (chícharo, grasspea): *Latyrus sativus.* Esta leguminosa, conocida en Venezuela como alverja, es de poco consumo en nuestro país, pero representa una fuente de alimento importante de algunos países africanos, ya que crece casi silvestre en zonas semiáridas. El ácido oxalildiaminopropiónico es un inhibidor de la lisil oxidasa, enzima que cataliza las reacciones de entrecruzamiento de la elastina y colágeno, lo que causa la disminución de la resistencia a la tracción en el tejido conjuntivo, la parálisis progresiva de las piernas, debilidad y rigidez muscular. Los casos graves conducen a deformaciones en la columna vertebral, luxación de articulaciones, aneurismas aórticas y hemorragias articulares.

$$HO_2C-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle NH_2}{|}}{C}H-CO_2H$$

Ácido oxalildiaminopropiónico



Efectos análogos se presentan con la ingesta abundante de lupino, tradicionalmente conocido como altramuz o chocho, una leguminosa amarga, muy frecuente en la dieta de los pueblos ibéricos. La intoxicación se manifiesta cuando estas legumbres superan el 30% de la ingesta diaria por períodos prolongados.

El ackee (*Blighia sapida*), originario de África occidental, es el árbol nacional de Jamaica, produce un fruto rojo brillante cuando está maduro, conocido como *seso vegetal*, que se usa tradicionalmente como ingrediente primordial en la cocina insular, y ha sido responsable de muchos casos de muerte por intoxicación. A pesar de tener un alto contenido de grasas y proteínas, que lo hace una excelente fuente de nutrientes, el ackee debe ser consumido en el estado de madurez apropiada: sólo se cosecha cuando los frutos ya rojos se abren y muestran su arilo amarillo (que rodea las

semillas negras), el cual es la parte comestible y de baja toxicidad. Sin embargo, el fruto verde es altamente tóxico, debido a que la concentración de dos aminoácidos, hipoglicina A y B, potentes agentes hipoglicemiantes y causantes de la toxicidad, es unas cien veces mayor que en los frutos maduros.



Frutos maduros de ackee

$H_2C{=}C$ H NH_2

C–CH_2–CH–CO_2H

C

H H Hipoglicina A



En años recientes, se han reportado casos de intoxicaciones masivas (conocidas como síndrome tóxico hipoglicémico) en Burkina Faso, Costa de Marfil, Togo y Benin (África occidental), que alcanzó una letalidad del 100% en la epidemia de Burkina Faso (todos niños en edad preescolar). La muerte se asoció a la intoxicación con ackees no maduros que causan el aumento de la concentración de ácidos dicarboxílicos en la orina de las víctimas, producidos por el metabolismo anormal de lípidos. La administración de riboflavina y glicina antagonizan el efecto de la hipoglicina A, el componente más tóxico.

La palma de sagú (botánicamente no es una palma, pertenece al grupo de las cícadas, plantas antiguas, utilizadas en nuestro medio como ornamentales) es una fuente de alimentos en las islas del Pacífico que, por su alto contenido de almidón, se aprovecha para la producción de las harinas destinadas al *pan de sagú*. Sin embargo, su toxicidad ha sido

la causa de la enfermedad de Guam, una combinación de alteraciones motoras: párkinson y alzhéimer, que es frecuente en la isla de Guam. Los compuestos responsables de esta dolencia son el aminoácido β-metilaminoalanina y un glucósido: cicasina: ambos muy solubles en agua, por lo cual la toxicidad puede anularse por lavados exhaustivos de la parte blanda del tronco y de las semillas de donde se obtiene el almidón.

$$H_3C-\overset{\overset{O}{|}}{N}=N-CH_2-O-\text{glucosa}$$

Cicasina

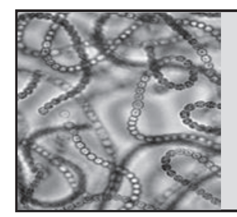
$$H_3C-NH-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CO_2H$$

β-Metilaminoalanina



Palma sagú

A través del metabolismo de la cicasina en el organismo, se produce una sustancia sin el azúcar (aglicona) con propiedades hepatotóxica, mutagénica y carcinogénica. El glucósido cicasina actúa como una toxina lenta y está presente si las harinas no son bien lavadas, es dañina al ADN de las neuronas vulnerables que conducen al proceso degenerativo. Nótese que aunque la yuca (*Manihot esculenta*) no está botánicamente relacionada con estas plantas, se la conoce a veces como *sagú blanco*, pero no contiene cicasina.



A pesar de la neurotoxicidad de la cicasina, en 1991 se encontró, gracias a varios trabajos, que más que la cicasina, el aminoácido β-metilaminoalanina es el responsable mayor del síndrome neurotóxico y, en el 2005, se demostró que el aminoácido es producto de las cianobacterias del género *Nostoc* (foto escala 60X) que están en simbiosis con las raíces y semillas de las cícadas.

El aceite de semillas de algodón es de uso culinario frecuente, tanto solo como mezclado con otros aceites vegetales. Sin embargo, si no está bien refinado, puede causar varios problemas, entre ellos está la disminución de la espermiogénesis a través de la cual las espermátidas maduran para convertirse en espermatozoides; en otras palabras, disminuyen la capacidad reproductiva en el varón. El gosipol es la molécula responsable, induce además, lesiones hepáticas e insuficiencia cardíaca. Las tortas de semilla de algodón tienen un alto contenido de proteínas y son destinadas la alimentación animal, y también forman parte de la dieta humana en países con escasez de proteína animal, pero en ellas se acumula el gosipol.

Gosipol



En China, desde el año 1929, se asoció la baja fertilidad en hombres al uso del aceite de algodón crudo para cocinar y esta propiedad fue posteriormente atribuida al gosipol. Entre las décadas de los setenta y ochenta, el gobierno Chino favoreció los estudios, que involucraron a diez mil sujetos, sobre el uso de gosipol como un anticonceptivo. Tales estudios indicaron la disminución progresiva en la concentración de potasio en el plasma, hasta el grado de hipopotasemia, conducente a efectos deletéreos en el sistema digestivo, incremento en los niveles de fatiga y dolores musculares. En los años noventa, una compañía farmacéutica brasilera anunció planes de introducir al mercado una píldora con bajas dosis de gosipol, pero su lanzamiento fue pospuesto indefinidamente debido a los niveles inaceptables de infertilidad registrados: el 25% de los hombres permanecían azoospérmicos luego de un año de haber suspendido el tratamiento, con la probabilidad de volverse definitivamente estériles. Por ello, el gosipol podría ser sugerido como un tratamiento alternativo a la vasectomía.

En los alimentos de consumo frecuente, también se encuentra una serie de sustancias que, sin producir envenenamientos como los indicados arriba, disminuyen la capacidad del organismo para asimilar y absorber los nutrientes. Éstas se conocen como sustancias *antinutricionales* y se pueden agrupar en: 1) inhibidores de las proteasas, 2) agentes antivitamínicos, y 3) agentes antiminerales.

Las *proteasas,* por ejemplo la tripsina, son las enzimas encargadas de degradar las proteínas presentes en los alimentos, rompen los enlaces peptídicos para formar aminoácidos, los cuales son asimilados por el organismo. Las proteasas y las inhibidoras de las proteasas son de naturaleza proteica, que actúan de manera específica, es decir, para cada proteasa existe un inhibidor particular que la inactiva. Los inhibidores de las proteasas se encuentran en leguminosas y cereales. Al evitar la acción de las proteasas, las uniones peptídicas no se rompen y hay una disminución del aporte de aminoácidos en la nutrición. Se descomponen por calentamiento. La mayoría de los productos de soya, así como otras leguminosas y cereales tienen inhibidores de tripsina. Pero no todo es malo: los inhibidores de proteasas tienen utilidad en la industria alimentaria.



El *modori* es un fenómeno característico de ciertos productos de pescado, como los bastoncitos de surimi, que provoca la disminución de un 25 a 50% de las propiedades mecánicas (ablanda el bastoncito), y es causado por las proteasas endógenas, que varían de acuerdo a la especie de pescado utilizado en la manufactura del surimi. Con el empleo de inhibidores específicos de proteasas del tipo cisteína-serina, que están presentes en varias leguminosas, como caraotas, arvejas, garbanzos y soya, se inactivan las protesas propias del pescado utilizado y se mantiene el producto turgente por más tiempo.

Los *agentes antivitamínicos* tienen diferentes estructuras químicas: la ácido ascórbico-oxidasa, como su nombre lo indica, inactiva la vitamina C. Es una enzima relativamente termoestable (su actividad sólo se inhibe a 90-100 ºC) y es poco sensible a los cambios de pH. En general, se halla en los vegetales con un bajo contenido en vitamina C. La avidina, una glicoproteína de la clara de huevo, actúa como antivitamínico al unirse fuertemente a dos moléculas de biotina, impidiendo su absorción; así que el exceso en la ingesta de clara cruda de huevo produce avitaminosis, pero la desnaturalización de la avidina ocurre al cocinar el huevo. Algunos compuestos fenólicos, como el ácido cafeico, bastante difundido en los vegetales superiores, cuyas mayores concentraciones están en el céleri y las

naranjas, inhiben la tiamina (vitamina B1). La cumarina, que se encuentra en dátiles y fresas, inhibe la vitamina K, es un anticoagulante. Por su parte, el citral, presente en la cáscara de cítricos, inhibe la acción de la vitamina A. Así como éstos, hay otros agentes antivitamínicos.

Ácido cafeico

Cumarina

$H_3C-C(CH_3)=CH-CH_2CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$

Citral

Los agentes *antiminerales* son moléculas capaces de acomplejar metales divalentes (calcio, hierro, magnesio, zinc, cobre, entre otros), con lo cual diminuye su disponibilidad en el organismo. Entre los más conocidos está el ácido fítico, presente en muchos vegetales, que es el hexafosfato de mioinositol. Los grupos fosfatos deben estar presentes para acomplejar los metales, es decir, para formar *quelatos*, pues el mioinositol mismo no tiene la capacidad acomplejante (*quelante*).

El ácido fítico constituye la mayor reserva de fósforo de las semillas de cereales y legumbres, pero el humano no puede aprovechar el fósforo, porque carece de las fitasas intestinales para romper las uniones fosfato. La ingesta de grandes cantidades de cereales integrales no procesados conduce a la acumulación de ácido fítico. Sin embargo, en los cereales procesados con calor (cocción de pan, arroz o pasta), se liberan los fosfatos unidos al mioinostol, lo que mejora la biodisponibilidad de los minerales.

Ácido fítico (*quelante*) $\xrightarrow{H_2O}$ Mioinositol (*no quelante*)

Tiroxina

En analogía, la goitrina, un producto del metabolismo de la progoitrina que es un *glucosinolato* presente en el repollo, la mostaza, el rábano y brócoli, inhibe la incorporación de yodo y, por tanto, la síntesis de la tiroxina, la hormona de la tiroides, y de ahí su acción antitiroidea o bociogénica.

Progoitrina → *Un isotiocinato* → Goitrina

3. Aminas biógenas

Las aminas biógenas se generan en los víveres debido a la acción de microorganismos capaces de descarboxilar aminoácidos como histidina, lisina, ornitina, tirosina, etc., que forman parte de los alimentos. La reacción de descarboxilación (pérdida de CO_2) es llevada a cabo por enzimas específicas sintetizadas por los microorganismos y secretada al medio extracelular. La descarboxilación genera la acumulación de aminas hasta niveles que pueden resultar tóxicos. Como ejemplo, la histamina, que se produce por descarboxilación de la histidina, es la causa principal de la intoxicación alérgica que produce el pescado en mal estado y representa la intoxicación más frecuente relacionada con productos del mar.

La histamina es un verdadero peligro cuando está presente en concentraciones mayores de 500 ppm. Nótese que la FDA indica que el contenido de histidina, su precursor, en pescados no debe pasar de 50 ppm. La toxicidad se presenta como una vasodilatación periférica, hipotensión y migrañas y, a nivel gastrointestinal, ocasiona convulsiones, náuseas y diarreas; otros síntomas frecuentes son taquicardia, vértigos y picazón.

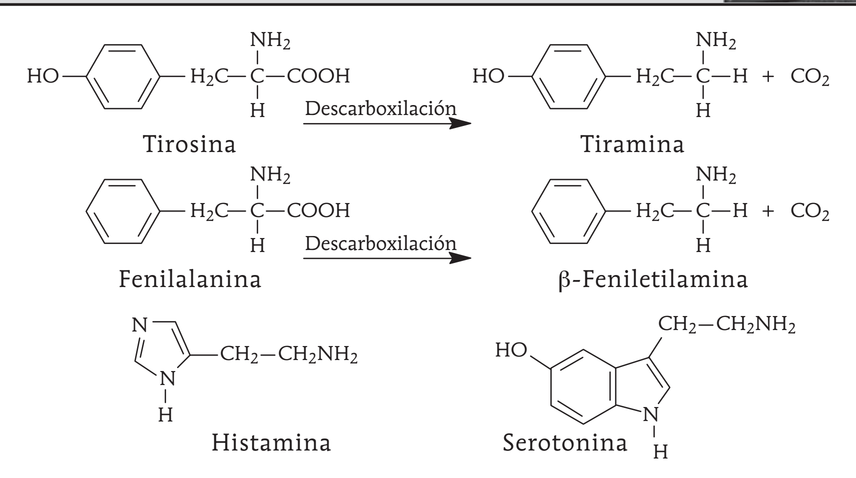


La histamina, una vez formada, no es eliminable a través de tratamientos propios de la industria o la culinaria, es decir: cocción, uso de aditivos, etc., por lo que prevenir su formación significa detener el crecimiento de las bacterias productoras de la descarboxilasa; en otras palabras, debe mantenerse el pescado en condiciones sanitarias óptimas, y, por supuesto, el enfriamiento rápido del animal tras su captura.

La concentración elevada de aminas biógenas, como la tiramina, producida por la descarboxilación del aminoácido tirosina, es la causante principal de la *reacción al queso*, que puede desencadenar migrañas severas, especialmente si se trata del consumo de quesos madurados. En este caso, los responsables de la descarboxilación son los microorganismos encargados de la fermentación de la leche que, a su vez, confieren los sabores particulares de los quesos como Cheddar, Camembert, Parmesano, etc.

Aunque es menos conocido, las aminas biógenas también se presentan en vegetales frescos, como espinacas, tomates y maíz, y en vegetales fermentados (repollo agrio), como resultado de la infección bacteriana.

> En el caso del cacao y del chocolate, se han asociado la migraña y la apetencia compulsiva hacia su consumo al contenido en β-feniletilamina, tiramina y serotonina; sin embargo, a los niveles usualmente presentes, éstos son insuficientes para provocar tales efectos.



4. Toxinas naturales en animales

Las toxinas se producen en los organismos vivos de tres maneras fundamentales. Una es resultado del propio metabolismo del organismo que las genera, como es el caso de la mayoría de las toxinas vegetales; otra vía es la expresión genética que da lugar a una proteína o a un péptido tóxicos; y una tercera vía es a través de la simbiosis con otros organismos,

como ocurre en la producción de la β-metilaminoalanina en la palma sagú (ver página 316).

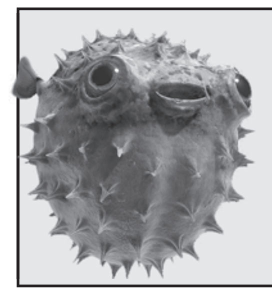
La toxicidad provocada por la ingesta de ciertos alimentos de origen animal es causada casi siempre por la acumulación del material tóxico en el animal que sirve de alimento al hombre. El material tóxico es más frecuentemente producido por otros organismos, como bacterias, plantas o animales, que son ingeridos por el animal para quien no resultan dañinos, o bien provienen de la acción simbiótica que permiten al hospedero obtener las toxinas de su huésped.

Los alimentos de origen marino son los más susceptibles a la coinfección con microorganismos, y a las toxinas que se presentan se las ha denominado genéricamente como *ictiotoxinas* si son producidas o transmitidas por peces, y *mitilotoxinas* aquellas que provienen de moluscos.

Las ictiotoxinas, como la histamina y otras aminas biógenas, son las responsables de lo que se conoce como síndrome escombroide, por presentarse con mayor frecuencia en la familia de los escómbridos: atunes, dorada, peces azules, cuya carne ha sufrido el ataque de ciertas bacterias. Otras ictiotoxinas mucho más violentas son la tetrodotoxina y la toxina ciguatera. Entre las mitilotoxinas, las de mayor importancia por la frecuencia de los ataques son: saxitoxina, brevitoxina, ácido okadaico y ácido domoico, entre otros.

4.1. Ictiotoxinas: tetrodotoxina y ciguatera

La *tetrodotoxina* se encuentra principalmente en el hígado y en los órganos reproductores y, en menor concentración, en el intestino, en la piel y en la musculatura del pez globo, y otras especies pertenecientes a las familias Tetraodontidae (pez fugu) y Diodontidae (pez erizo, pez sapo).



El contenido depende del ejemplar mismo y de la época del año de la captura. Siendo el pez fugu una pieza importante y costosa (aproximadamente 130 $ por pez) de la culinaria japonesa, su preparación sólo puede ser realizada por cocineros con una formación específica. Habitualmente, el pez se come crudo en lonjas muy finas y también se consume cocido, pero la toxina no se destruye por calentamiento.

La tetrodotoxina es una neurotoxina que actúa bloqueando los canales de sodio, produce parálisis en la musculatura, y es frecuente la

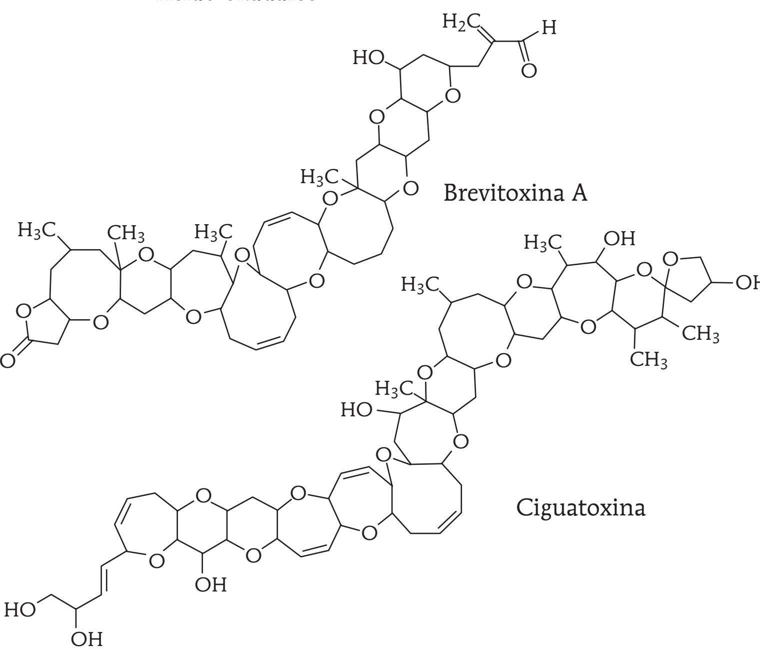
muerte del consumidor. La tetrodotoxina está presente en el pez fugu sólo cuando éste está en simbiosis con algunas bacterias del género *Vibrio*. La misma toxina se ha encontrado en cangrejos, pulpos y otros peces que viven en las mismas aguas.

Fragmento de arginina

Tetrodotoxina

Fugu

Ácido okadaico



Brevitoxina A

Ciguatoxina

La ciguatera es una intoxicación común, ocasionada por la ingesta de peces que habitan en los arrecifes coralinos y es causada por toxinas producidas por ciertos dinoflagelados; la variedad de estructuras químicas es relativamente abundante para estas toxinas. Ejemplos son la *ciguatoxina, brevitoxina, ácido okadaico*, entre otras otras, que se acumulan en el hígado, gonadas y músculos de peces grandes. La brevitoxina, una mitilotoxina, se concentra en moluscos populares en la dieta. Produce trastornos gastrointestinales, circulatorios y neuronales. Las tres neurotoxinas mencionadas tienen en común varios éteres cíclicos en su estructura.

4.2. Mitilotoxinas

Con una estructura química análoga a la tetrodotoxina, otra neurotoxina de origen simbiótico es la *saxitoxina,* causante del envenenamiento producido por el consumo de moluscos bivalvos (ostras, mejillones, almejas, vieiras) en cuya dieta abundaron los dinoflagelados, microalgas responsables de la marea roja. La tetrodotoxina y la saxitoxina tienen restos de arginina en su estructura. Ambas son toxinas muy poderosas y su actividad persiste aun a bajas concentraciones del orden de nanogramos por kilogramo de peso corporal, y no se inactivan por el calor. Hay varias moléculas análogas que tienen los mismos efectos. El envenenamiento agudo, conocido como PSP (***P****aralytic* ***S****hellfish* ***P****oisoning*), involucra la parálisis del sistema neuromuscular y la muerte sobreviene por paro respiratorio.

Fragmentos de arginina

Saxitoxina

Una toxina con estructura bastante más sencilla, que ha causado intoxicaciones severas, cuya peculiaridad es la pérdida de la memoria (en ciertos casos permanentemente), es el *ácido domoico,* que puede acumularse en moluscos y peces, también como consecuencia de la ingesta de ciertos dinoflagelados.

La primera intoxicación conocida por el ácido domoico ocurrió en los años sesenta en las costas de California, cuando cientos de pájaros marinos enloquecidos atacaron a los habitantes de la zona. Tales pájaros se alimentaban de anchoas, que a su vez consumían el plancton contaminado. Este episodio inspiró la película *The birds* de Alfred Hitchcock, basada en la novela de Dafne du Maurier. Casi treinta años después, ocurrió una intoxicación similar en los habitantes de la isla Prince Edward, en la costa este de Canadá, y el ácido domoico fue identificado como el responsable y determinada su estructura química.

CH_3 CH_3 H_2OC CO_2H H_2OC N H

Ácido domoico

Se han detectado varias otras toxinas de origen marino. La FAO ha publicado, en 2004, un estudio detallado sobre las toxinas de dinoflagelados con el nombre de *Marine biotoxins*, que está disponible en Internet en forma libre.

5. Toxinas producidas por hongos

Desde la Antigüedad, hay registros sobre el efecto perjudicial a la salud ocasionado por la ingesta de alimentos enmohecidos. Las toxinas generadas han sido denominadas *micotoxinas*, e incluyen aquellas provenientes de hongos superiores como, por ejemplo, los varios péptidos cíclicos de bajo peso molecular con unos ocho a diez aminoácidos, conocidos con el nombre genérico de *falotoxinas*, producidas por *Amanita verna* y *Amanita phalloide* y otras amanitas. Estos hongos suelen ser confundidos con champiñones comestibles y causan intoxicaciones severas, a veces mortales, que reciben el nombre de *síndrome faloidiano*. Dentro de este grupo se encuentran las *amatoxinas*, mucho más tóxicas, siendo la dosis letal para un adulto



El síndrome faloidiano es de tipo retardado. Ocurre entre 6 y 48 horas tras la ingesta del hongo y se manifiesta con sudores fríos, diarreas y vómitos, a veces acompañados de hipotensión, taquicardia, hipoglucemia y acidosis. El deterioro del hígado produce ictericia y diarrea sanguinolenta, que ocurre en la siguiente fase de la intoxicación, y degenera en convulsiones y coma debido al fallo hepático. Aún surgen otras complicaciones, generalmente fatales, hemorragia cerebral, sepsis, pancreatitis, insuficiencia renal y paro cardíaco. La muerte sobreviene entre seis días y dos semanas.

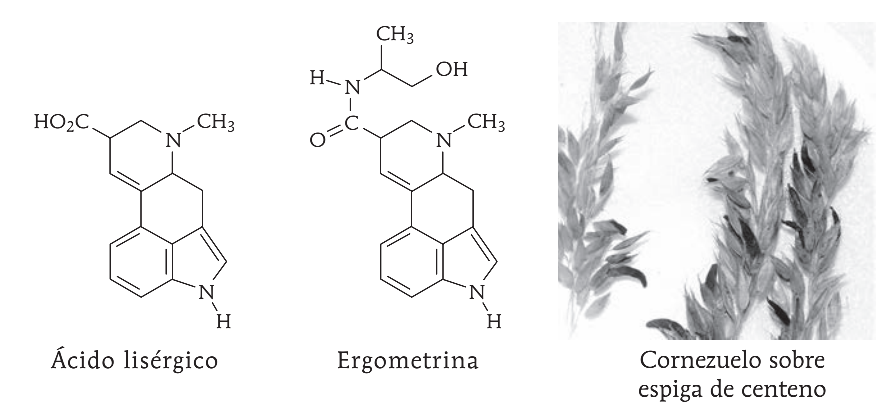
de 5-7 mg. Las amatoxinas causan lesiones en el estómago y en el intestino y la pérdida irreversible de la actividad hepática y renal.

Es familiar el ejemplo de las intoxicaciones producidas por el cornezuelo del centeno (*Claviceps purpurea*), hongo que se deposita en los ovarios de la flor del centeno y otras gramíneas, donde se desarrolla en el lugar de la semilla normal.



El consumo de centeno infectado con *Claviceps* produce ergotismo conocido en la Edad Media como el *fuego de san Antonio*, es un sufrimiento bien documentado en la historia, y fue una de las causas de la quema de brujas.

Los síntomas de intoxicación son diarrea, vómitos, alteraciones circulatorias: enfriamiento de manos y pies como resultado de la vasoconstricción, especialmente lo relativo a las extremidades, convulsiones dolorosas, alteraciones psíquicas y alucinaciones; son los mismos efectos provocados por el LSD que es un derivado del ácido lisérgico.



Ácido lisérgico — Ergometrina — Cornezuelo sobre espiga de centeno

Hay más de cincuenta compuestos responsables de estas alteraciones, y sus estructuras están basadas en el ácido lisérgico, con varios sustituyentes que incluyen derivados peptídicos. A su favor, varias de estas sustancias tienen uso medicinal; por ejemplo, la ergometrina se emplea durante el trabajo de parto para estimular la contracción uterina y para evitar las hemorragias postparto, gracias a su capacidad vasoconstrictora.

Los mohos son responsables de las toxinas más frecuentes en los alimentos pero, paralelamente, también son productores de sustancias antibióticas, como las penicilinas o las cefalosporinas de indiscutible utilidad clínica. Tal vez vale la pena acotar que la antibiosis se basa en la toxicidad. El moho que crece sobre el pan pertenece al género *Penicillium,* productor de la penicilina, cuyo descubrimiento se atribuye a Alexander Fleming.

Desde épocas remotas, diferentes culturas aprovecharon las propiedades bactericidas de los mohos. En la antigua Grecia, India, Ceilán, Rusia, y los nativos de Norteamérica, solían aplicar tierra del suelo que contuviera hongos a las heridas de guerra, y los médicos árabes curaban infecciones untando las heridas con la pasta blanca que se formaba en los arneses de cuero con que se ensillaban las bestias de carga.



Las micotoxinas se caracterizan por su persistencia en la cadena alimenticia y son responsables de las intoxicaciones de animales de cría (cerdos, vacas, aves) y eventualmente pueden llegar hasta el humano que ingiere los productos derivados de los animales. Sin embargo, también se ha citado envenenamiento por consumo directo, principalmente, de granos y frutos secos contaminados, en los que las aflatoxinas son un ejemplo clásico. Las micotoxinas presentan una gran variedad estructural y generalmente las intoxicaciones ocurren por sinergismo de dos o más de estos tóxicos. Las hay hepatotóxicas (*aflatoxinas*), nefrotóxicas (*ocratoxina*), neurotóxicas (*fuminosina*), toxicidad asociada al tracto intestinal (*toxina T-2*) y de síndrome hemorrágico (*aflatoxinas*).

De las micotoxinas responsables de las intoxicaciones en humanos, producto de la ingesta de alimentos contaminados, las más frecuentes son las provocadas por los mohos de los géneros *Aspergillus, Fusarium y Penicillium.* La reproducción de estos hongos depende, entre otras causas, de la temperatura y humedad y con ello la concentración de micotoxinas. Revisaremos las más frecuentes.

5.1. Aflatoxinas

Elaboradas por cepas de los hongos *Aspergillus flavus, Aspergillus versicolor* y *Aspergillus parasiticus,* que proliferan en muchos alimentos, principalmente, en maní, maíz, algodón, frutos secos y otros cereales.

La producción de aflatoxinas es máxima a 27 ºC, por lo cual el almacenamiento en los silos, bajo condiciones deficientes, es una vía productiva para la síntesis de estos metabolitos. Entre las primeras grandes epidemias, está aquella registrada en Gran Bretaña, con la muerte de más de cien mil pavos, en cuya dieta estaba incorporada harina de maní.



El brote del año 2006 en Venezuela fue presuntamente provocado por aflatoxinas en alimentos para animales y afectó a un gran número de mascotas. La infección con el moho se manifiesta por la aparición de un polvillo amarillo-verdoso sobre los granos.

Hay dos tipos principales de aflatoxinas, denominadas B y G; la B_1 es la más abundante. Las letras indican el color de la fluorescencia: B para el azul (*blue*) y la G para la fluorescencia verde (*green*). Cuando se observan bajo luz ultravioleta a 365 nm, las diferencias estructurales son muy pocas. Las aflatoxinas son hepatotóxicas, causan aumento del volumen, deposición de grasas y necrosis del hígado y son compuestos carcinogénicos. La hepatitis aguda se manifiesta con niveles de 0,1 ppm, aunque en alimentos infectados es frecuente la concentración de hasta 1 ppm. Más hepatotóxica que la B_1 es su producto metabólico la aflatoxina M_1, presente en la leche, para la cual la FAO indica que el nivel de tolerancia sea menor a 30 ppb.

Aflatoxina B_1 — Aflatoxina G_1

5.2. Toxinas del género *Fusarium* y otros mohos

Estos mohos son los principales contaminantes de los alimentos en las regiones templadas y, aunque se trata de toxinas que afectan principalmente a los animales, se conocen casos de infecciones humanas. Las ocratoxinas, fumonisinas, zaeralenona y tricoteceno contaminan piensos, además de maní, maíz, pistachos, nueces, etc. Pueden ser

transferidas al humano a través de la leche y la carne. Tienen diferentes estructuras químicas, la zaeralenona disminuye la fertilidad de cerdas, pero las vacas son menos sensibles. Aunque no se ha reportado ningún efecto adverso producido por zaeralenona en humanos, debe considerarse riesgoso cuando las ingestas diarias de cereales, por ejemplo en hojuelas de dudosa proveniencia, sean elevadas.

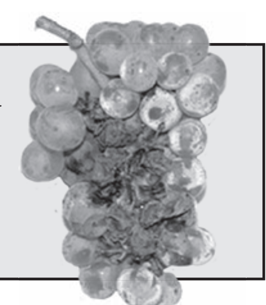
En este grupo, se encuentra la toxina T-2 del grupo químico de los tricotecenos, responsable de la *alukia tóxica alimentaria*, que apareció ocasionalmente en algunas zonas de Rusia entre los años treinta y cuarenta, manifestada como una disminución brusca del número de leucocitos en la sangre. Tiene efecto necrosante al contacto con las mucosas.

Zaeralenona

Toxina T-2

Ocratoxina A

La contaminación por ocratoxina A puede afectar, además de frutos secos y cereales, especias, café, cacao, coco, cerveza y vino. Por esta razón, la Comunidad Económica Europea, en el año 2005, estableció que los límites legales de esta micotoxina en el vino, café y otras bebidas son de 2 µg/k. La contaminación en el vino es producto de la infección de las uvas con *Aspergillus carbonarius*.



6. Toxinas producidas por bacterias

Las infecciones más frecuentes en alimentos son aquellas producidas por bacterias y los síntomas de la infección comienzan con vómitos, diarreas y severos dolores abdominales. En este grupo de ataques se encuentran la salmonelosis (producida por varias cepas de *Salmonella*),

colibaciliosis (causada por una familia de toxinas conocidas como Shiga y producidas por cepas de *Escherichia coli*), estafilococcia (provocada por *Staphylococcus aureus*), perfringens (producida por *Clostridium perfringens*) y botulismo (ocasionada por *Clostridium botulinum*). Las moléculas responsables de las infecciones son toxinas peptídicas, que se destruyen por el calor, pero la ingesta de alimentos crudos contaminados o alimentos mal cocidos, mal preservados, o contaminados después del tratamiento térmico por manipuladores portadores o utensilios sucios, son las causas de las intoxicaciones, que pueden progresar hasta provocar daños al sistema nervioso.

El caso más referido es el de las toxinas botulínicas. *Clostridium botulinum* es una bacteria resistente al calor, que produce uno de los materiales más tóxicos conocidos por el hombre: se ha estimado que un gramo de toxina puede matar cincuenta millones de personas. El envenenamiento está casi siempre asociado a la ingesta de carnes y pescados enlatados, cuya esterilización no se completó. La toxina botulínica está constituida por varias moléculas peptídicas, es una potente neurotoxina que conduce a la muerte por paro respiratorio. De esta toxina se han caracterizado siete diferentes, de las cuales cuatro están asociadas con envenenamiento humano. Cada cepa particular de la bacteria produce sólo un tipo de toxina. Cada toxina es una proteína con una cadena polipeptídica sencilla con dos subunidades, una liviana, de peso molecular 50 kDa, y una pesada de 100 kDa; las dos subunidades están unidas por un puente disulfuro. Estas toxinas son estructuralmente similares a las del tétanos.

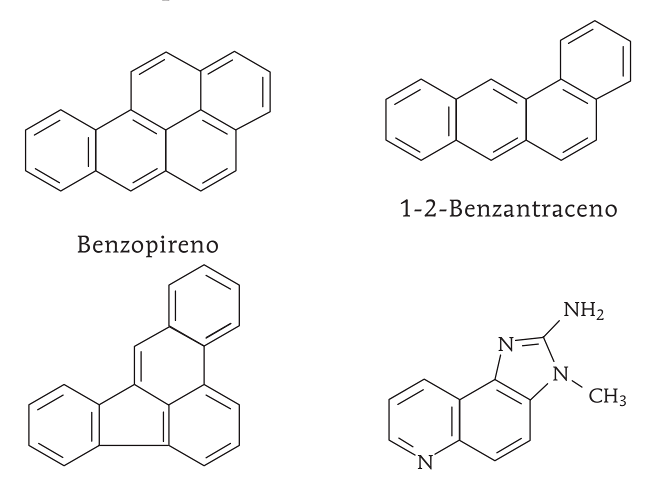


La toxina botulínica, como mezcla, está catalogada como un arma química, prohibida por el Protocolo de Ginebra y considerada un arma de destrucción masiva. La capacidad de esta toxina para producir parálisis muscular se aprovecha desde el punto de vista clínico, junto con hemaglutininas, para contrarrestar temporalmente espasmos faciales involuntarios, causados por hiperactividad muscular. También es usada como materia prima para la elaboración de un producto cosmético destinado a minimizar temporalmente arrugas faciales: el Botox®.

7. Otras toxinas

Se indicó que la descomposición de ciertos ingredientes de un alimento producto de técnicas de preparación o conservación, puede desarrollar toxinas. Es el caso típico del ahumado natural. Los compuestos presentes en el humo, y que son transferidos a la carne o al pescado, son principalmente **h**idrocarburos **a**romáticos **p**oli-insaturados conocidos como HAP.

Las condiciones del ahumado determinan la presencia de ciertos compuestos. Por ejemplo, si la madera ha sido impregnada con alquitrán en los ahumaderos industriales o con kerosene, para acelerar la ignición, frecuente en las parrilladas domésticas, los hidrocarburos de estos productos volatilizan y se adhieren a la carne que se ahuma o se asa. Algunos de estos compuestos se indican a continuación:



Para minimizar la concentración de los HAP en los ahumaderos industriales, se filtra, lava y trata el humo, previo a su utilización. La temperatura de cocción y la cantidad de grasa tienen influencia sobre la composición y concentración de los HAP de las carnes asadas, porque los lípidos funden y se inflaman, con lo que se propicia la carbonización superficial. Esta carbonización tiene lugar cuando no se controlan los parámetros de cocción.



La ingesta diaria total permitida de los HAP varía en las diferentes legislaciones según el sexo y la edad, desde 1,2 µg en Nueva Zelanda para cualquier consumidor, hasta 17 µg en Holanda. Más estricto debería ser el control de la ingesta de benzopireno, cuya actividad carcinogénica está comprobada, sin embargo sólo algunos países tienen regulaciones al respecto (Holanda, Italia, Grecia y Reino Unido).

Se sugiere que el benzopireno, por acción del calor y el oxígeno, produce el 7,8 epóxido, el cual se hidroliza al diol 7,8-dihidroxibenzopireno y éste se epoxida nuevamente para dar el 9,10-epoxi-7,8-dihidroxibenzopireno. El último compuesto forma enlaces covalentes con la guanina del ADN, induce cambios en la estructura del ADN, al mismo tiempo que se bloquea la actividad de los sistemas enzimáticos de la reparación, y/o provocan errores en la replicación. No obstante, la bioactividad depende del contenido de hidrolasas específicas en los órganos y tejidos.

7,8-Epoxibenzopireno → 7,8-Dihidroxibenzopireno → 9-10-Epoxi-7,8-dihidroxibenzopireno

8. Metales pesados

Muchos metales son esenciales en la dieta (hierro, cobre, magnesio, manganeso, zinc, calcio, sodio y potasio); es más, su deficiencia puede ser tan perjudicial como su exceso. Otros, en cambio, no cumplen funciones fisiológicas conocidas; es el caso del mercurio, plomo, cadmio, aluminio y, en general, los metales pesados; cuando son ingeridos en pequeñas cantidades son eliminados por la orina, pero el incremento en su concentración en los alimentos resulta tóxico al consumidor.

La incorporación de metales en los alimentos tiene varias causas: por ejemplo, un vegetal cultivado cerca de una vía de alto tráfico puede acumular plomo, o aquellos cultivos regados con agua de ríos que atraviesan una zona minera, o a los que se vierten aguas industriales, son otras fuentes de contaminación. La utilización de materiales colorantes

y otros aditivos, en cuya manufactura han intervenido sales de metales, pueden ser factores de contagio; el metal con que están fabricados los utensilios de cocina es una posible fuente de contaminación con aluminio. La leche es un vehículo frecuente de metales pesados, y su contagio proviene de los establos mismos, tanto a través del pienso infectado que ingiere el animal, y que como en el caso de los peces, los almacenan en su organismo y de ahí a la leche, y también por la utilización de utensilios de recolección de la leche, o en la fabricación de los quesos; por ello, se utiliza marmitas de cobre o de acero inoxidable a tal fin. Estos contaminantes metálicos no se eliminan por cocción.

Hay varias toxicidades asociadas a la ingesta de metales. Por ejemplo, el arsénico es responsable de enfermedades vasculares, hepatotoxicidad y bronquitis; el berilio parece intervenir en el desarrollo de cáncer de pulmón; el cromo en nefrotoxicidad y hepatotoxicidad; el mercurio afecta directamente el sistema nervioso y el sistema respiratorio; el cadmio produce alteraciones neurológicas y enfermedades vasculares.

El *saturnismo* o *plumbosis* es el envenenamiento causado por plomo, y tal vez la afección más antiguamente reconocida. Esta enfermedad produce alucinaciones y agresividad en el paciente, que comienza sufriendo cólicos muy fuertes. El saturnismo genera anemia, ya que el plomo en la sangre bloquea la síntesis de hemoglobina y, como consecuencia, altera el transporte de oxígeno a los distintos órganos, causando daños irreversibles en el cerebro.

Las varias legislaciones internacionales relativas a la seguridad alimentaria promueven controles estrictos en cuanto a la concentración de metales, tanto en los alimentos como en los empaques de los mismos.

La variedad de toxinas es bastante más grande que las expuestas, algunas han sido ya mencionadas en los capítulos anteriores y, como recomendación final, se enfatiza acerca de la buena práctica en la selección y manejo de los alimentos, que ayudará a prevenir el padecimiento asociado a la ingesta de productos contaminados.

Referencias

1. P. Valle y B.L. Florentino, "Toxicologia de alimentos", Instituto Nacional de Salud Pública, Centro Nacional de Salud Ambiental, México, D.F., 2000, ISBN 92-75-37004 4.
2. C. Rubio A., R. Álvarez M. y A. Hardisson T., "Hidrocarburos aromáticos policíclicos en productos de la pesca. Revisión", *Rev. Toxicol.*, **23**, 1-6, 2006.
3. P.R. Ashurst, "Toxic substances of ackee. Review", *J. Sci. Res. Counc. Jam.,* **2**, 4-16, 1971.
4. "Toxic hypoglycemic syndrome—Jamaica, 1989-1991", *MMWR* , **41**:53-55, 1992.
5. K.D. Golden, O.J. Williams y Y. Bailey-Shaw, "High-performance liquid chromatographic analysis of amino acids in ackee fruit with emphasis on the toxic amino acid hypoglycin A", *J. Chromatogr. Sci.*, **40**, 41-446, 2002.
6. H.A. Meda, B. Diallo, *et al.*, "Epidemic of fatal encephalopathy in preschool children in Burkina Faso and consumption of unripe ackee (*Blighia sapida*) fruit", *Lancet,* **353**, 536-540, 1999.

Índice

B

C

I

J

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

Deanna P. Della Casa de Marcano

Licenciada en Química, UCV, 1961; PhD, Universidad de Oxford-Inglaterra, 1970, y profesora titular jubilada de la UCV desde 1986.

Es fundadora del Grupo de Productos Naturales, de la Escuela de Química de la UCV. Ha sido distinguida como representante por Venezuela en varias reuniones internacionales de Cyted, Convenio Andrés Bello, Unesco, Interciencia y, desde 1995 al 2000, fue coordinadora del Área de Química Fina, Programa de Nuevas Tecnologías (BID-Conicit).

Se desempeñó como vicepresidenta de la Sociedad Venezolana de Química, desde 1983 hasta 2009.

En la Academia Nacional de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales de Venezuela, es miembro correspondiente y forma parte de la Comisión de Asesoría Técnica.

Es miembro de la Comisión Técnica de Aditivos Alimentarios, Covenín, desde 1992. Asesora científica del CDCH-UCV (2004 al presente). Miembro de la KFI Worldwide Technical Conference II y III, 1993 y 1994, Memphis, Tennessee, EUA. Es consultora de varias empresas.

Recipiente del Premio Bienal al Libro Universitario (APUC-UCV) en los años 1984, 1994, 2000 y 2001.

Distinguida con la Orden Andrés Bello (Primera Clase, 2001), Orden José María Vargas (Primera Clase, 1994) y Medalla IVIC, 1993.

Pertenece a varias sociedades científicas y profesionales.

Ha realizado unas ochenta presentaciones en congresos nacionales e internacionales, además de varias conferencias. Es autora de sesenta publicaciones científicas en revistas técnicas arbitradas, tanto nacionales como internacionales; dieciséis folletos técnicos, seis libros sobre química, seis anuarios de investigación, seis informes de gestión del CDCH-UCV, problemarios y monografías.

Ha sido editora jefe de las memorias de cinco congresos venezolanos de química, y de la revista de la Sociedad Venezolana de Química desde 1986.

ISBN 978-980-6195-15-8


Carbohidratos

Lípidos

Proteínas

Color

Sabor

Edulcorantes

Estado coloidal

Otros constituyentes

Sustancias tóxicas

www.acfiman.org.ve
www.fundacionempresaspolar.org